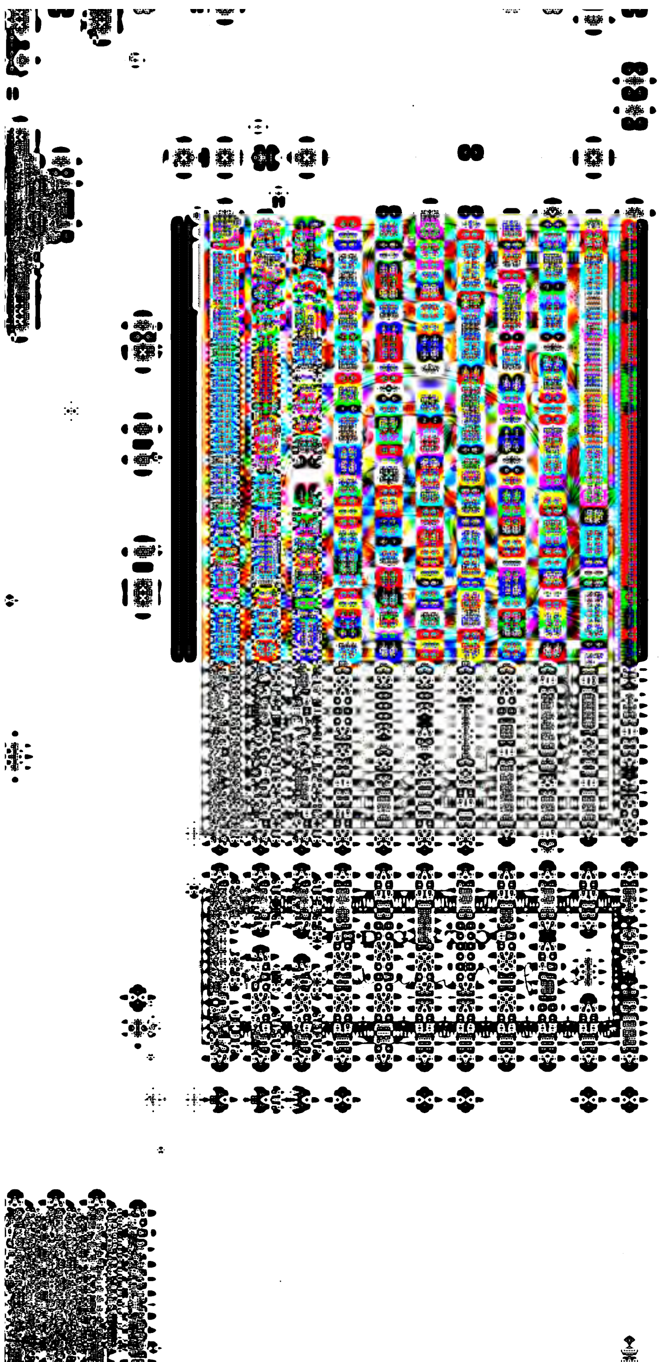


ANLEITUNG

ZUR

CHEMISCHEN ANALYSE

ZUM GEBRAUCHE

IM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU GIESSEN.

VON

DR. HEINRICH WILL,

ORDENTLICHEM PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT ZU GIESSEN.

ZEHNTE AUFLAGE.

MIT EINER SPECTRALTAFEL.

LEIPZIG & HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1875.

Vorwort.

Die vorliegende, nun in zehnter Auflage erscheinende Anleitung zur chemischen Analyse ist für den Gebrauch im Laboratorium, nicht für den Selbstunterricht, berechnet und bestimmt. Sie geht in der anspruchslosen Form ihrer Bearbeitung von der Voraussetzung aus, dass der in dem Laboratorium Arbeitende die dazu erforderlichen Vorkenntnisse besitzt und dass er sich die Bekanntschaft mit den Apparaten und die Befähigung zu ihrer Anwendung und Handhabung mit dem Eintritt in das Laboratorium durch Anschauung und Selbstthätigkeit, unter Mithülfe des Lehrers, am einfachsten erwirbt.

Die Verwerthung der Elemente oder ihrer Verbindungen in irgendwelcher, rein wissenschaftlichen wie practischen Richtung beruht stets auf den Eigenschaften, dem Verhalten derselben. Einer der Hauptgegenstände des Unterrichts in einem chemischen Laboratorium ist sonach der Erwerb der genaueren Kenntniss des chemischen Verhaltens der Körper, des damit zusammenhängenden Verständnisses der wissenschaftlichen Grundsätze der chemischen Methoden und der hieraus entspringenden Beiähigung der practischen Anwendung

*

der letzteren. Die chemische Analyse ist eins der wichtigsten Hülfsmittel zur Erreichung dieses Zwecks, insbesondere dann, wenn der Selbstthätigkeit, dem Nachdenken und der damit verknüpften Schärfung des Urtheils durch zu umständliche Beschreibung des mechanischen Gangs der Operationen nicht hindernd entgegengetreten wird.

Nach eigener vielfältiger Erfahrung, wie auch nach dem Urtheil bewährter practischer Lehrer der Chemie hat sich die von mir gewählte Form der Anleitung als ihrem Zweck entsprechend erwiesen; auch ausserhalb Deutschland hat sie sich der Freunde mehr und mehr erworben. Ich fand somit auch bei dieser neuen Auflage keine Veranlassung, Plan und Umfang derselben wesentlich zu ändern; jedoch sind alle wichtigeren, der analytischen Chemie in den letzten Jahren zugewachsenen Errungenschaften an den geeigneten Stellen eingeflochten worden und ebenso erschien es mir, wie schon in der vorhergehenden Auflage, geboten, die wichtigeren chemischen Vorgänge durch Gleichungen in Molecularformeln auszudrücken und folgerichtig auch von den diesen Formeln zu Grunde liegenden, nun allgemeiner in Aufnahme gekommenen Atomgewichten Gebrauch zu machen.

Giessen im Juli 1875.

Heinrich Will.

Inhalt.

Zweite Abtheilung.

Verhalten der Metalloide und ihrer wichtigeren Verbindungen.

Dritte Abtheilung.

Gang der qualitativen chemischen Analyse.

Tafeln zur qualitativen Analyse.

Vierte Abtheilung.

Beispiele zur Uebung in der quantitativen Analyse.

A. Gewichts-Analyse.

Fünfte Abtheilung.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen auf giftige Substanzen.

Atomgewichte der Elemente.

Aluminium	Al	27,4	Kalium	K	39,1
Antimon	Sb	122	Kobalt	Co	59
Arsen	As	75	Kohlenstoff	C	12
Baryum	Ba	137	Kupfer	Cu	63,4
Beryllium	Be	9,2	Lanthan	La	92,8
Blei	Pb	207	Lithium	Li	7
Bor	B	11	Magnesium	Mg	24
Brom	Br	80	Mangan	Mn	55
Cadmium	Cd	112	Molybdän	Mo	96
Caesium	Cs	133	Natrium	Na	23
Calcium	Ca	40	Nickel	Ni	59
Cerium	Ce	92,1	Niobium	Nb	94
Chlor	Cl	35,5	Osmium	Os	199,2
Chrom	Cr	52	Palladium	Pd	106,6
Didym	Di	95	Phosphor	P	31
Eisen	Fe	56	Platin	Pt	197,4
Erbium	Er	113,7	Quecksilber	Hg	200
Fluor	Fl	19	Rhodium	Rh	104,4
Gold	Au	197	Rubidium	Rb	85,4
Indium	In	72	Ruthenium	Ru	104,4
Jod	J	127	Sauerstoff	O	16
Iridium	Ir	198	Schwefel	S	32

Selen	Se	79,4	Uran	Ur	120
Silber	Ag	108	Vanadium	Vd	51,3
Silicium	Si	28	Wasserstoff	H	1
Stickstoff	N	14	Wismuth	Bi	210
Strontium	Sr	87,5	Wolfram	W	184
Tantal	Ta	182	Yttrium	Y	59,7
Tellur	Te	128	Zink	Zn	65,2
Thallium	Tl	203,6	Zinn	Sn	118
Thorium	Th	231	Zirkonium	Zr	89,6
Titan	Ti	50			

Erste Abtheilung.

Verhalten der Metalle, ihrer Oxyde und Salze.

I. Gruppe: *Alkalimetalle.*

Kalium, Natrium [Lithium, Caesium, Rubidium] *).

Die Alkalimetalle zerlegen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff und unter Bildung der Hydroxyde (Oxydhydrate), MHO. Diese Hydroxyde (die fixen Alkalien), sowie die Verbindungen der Alkalimetalle mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan, Schwefel und den meisten anorganischen und organischen Säuren sind in Wasser löslich; die Lösungen der Alkalien, so wie die der kohlens. Salze, der Cyan- und Schwefelverbindungen reagiren alkalisch, d. h. sie färben Curcumapapier braun und geröthetes Lacmuspapier blau. Die schwefels. Salze des Kaliums und Natriums werden durch wiederholtes Glühen mit Salmiak vollständig in Chlormetalle übergeführt.

*) Die selteneren Elemente sind in Klammern [] eingeschlossen; das Ammoniak und die Ammonium-Verbindungen sind in diese Gruppe eingereiht, sofern sie in ihrem Verhalten den Verbindungen der Alkalimetalle sehr ähnlich sind.

1. **Kalium**, K = 39,1. — Das Kalium ist, in der Form seiner Salze, sehr verbreitet; es ist ein Bestandtheil vieler Gesteine und Mineralien, namentlich des Feldspaths, Glimmers, Thons, der Ackererde, der Pflanzenaschen, der Gewässer und der Flüssigkeiten des thierischen Organismus. — Kaliumverbindungen (Kalisalze) geben in nicht zu sehr verd. Lösung mit *Platinchlorid* einen gelben, krystallinischen Niederschlag von *Kaliumplatinchlorid*, $PtCl_4$, 2KCl; bei Aufsuchung kleiner Mengen von Kalium verdampft man die mit Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzte Lösung fast zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist, wo das Kaliumplatinchlorid ungelöst bleibt. — Mit *Weinsäure* (oder besser mit saurem weins. Natron) bis zur stark sauren Reaction versetzt, geben die Kaliumsalze, je nach der Concentration sogleich oder nach einiger Zeit, einen krystallinischen, beim starken Schütteln sich leichter bildenden Niederschlag von *saurem weins. Kali* (Weinstein) $C_4H_5KO_6$, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser, in Mineralsäuren und Alkalien löslich*). *Siliciumfluorwasserstoff* fällt, insbesondere bei Zusatz von Alkohol, weisses durchscheinendes *Siliciumfluorkalium*, $SiFl_6K_2$**). Reine (natriumfreie) Kaliumverbindungen ertheilen an dem Oehr eines feinen Platindrahts der Löthrohr- oder Gasflamme eine — übrigens nicht bei allen gleich

---

*) $KCl + C_4H_6O_6 = C_4H_5KO_6 + HCl$ oder $KCl + C_4H_5NaO_6 = C_4H_5KO_6 + NaCl$.

**) $2KCl + SiFl_6H_2 = SiFl_6K_2 + 2HCl$.

deutlich wahrnehmbare — blauviolette Färbung. Durch Befeuchten mit Schwefelsäure oder durch Zusammenschmelzen mit reinem Gyps lässt sich auch mit schwer flüchtigen Kaliumverbindungen die Flammenfärbung hervorrufen. Durch ein mit Indiglösung (1 Th. Indig, 8 Th. rauchende Schwefelsäure, 1500 Th. Wasser) gefülltes flachwandiges Glasgefäss oder durch blaues (Kobalt-) Glas beobachtet, erscheint sie roth. — Vermischt man eine nicht zu verd. Auflösung eines Kaliumsalzes mit Alkohol, erwärmt und zündet an, so brennt der Alkohol mit violetter Flamme.

2. **Natrium**, Na = 23. — Vorkommen ähnlich dem Kalium, nur verbreiteter. — Das Natrium wird (auch bei Gegenwart der andern Alkalimetalle) vorzugsweise daran erkannt, dass seine Salze der Gasflamme, der äusseren Löthrohrflamme oder auch der Weingeistflamme eine intensiv gelbe Färbung ertheilen, die beim Durchgang durch eine Indiglösung verschwindet; auf eine mit Quecksilberjodid bestrichene Fläche projicirt, lässt sie diese fahlgelb erscheinen. — Da das Natrium nur wenige unlösliche Verbindungen mit Säuren bildet, so hat man auch nur wenige sichere Mittel, um es in unlöslicher Form aus seinen Lösungen abzuscheiden. Vorsichtig bereitetes *metaantimons. Kali*, $Sb_2O_7H_2K_2 + 6H_2O$, erzeugt in einer nicht allzuverdünnten neutralen oder nur schwach alkalischen Lösung eines Natriumsalzes einen körnig krystallinischen Niederschlag von metaantimons. Natron, $Sb_2O_7H_2Na_2 + 6H_2O$. Alkalische Erden oder schwere

Metalloxyde dürfen bei Anstellung dieser Reaction nicht zugegen sein.

3. [**Lithium**, Li = 7]. — Findet sich in geringer Menge im Petalit, Spodumen, Amblygonit, Lepidolith, Triphylin, so wie in Mineralquellen; spurweise ist es neben Kalium und Natrium in der Ackererde sowie in der Asche pflanzlicher wie thierischer Substanzen sehr verbreitet. Die Lithiumsalze sind alle in Wasser löslich; nur das kohlens. Salz, CO_3Li_2, und das phosphors. Salz, PO_4Li_3, sind schwer löslich.

Durch Platinchlorid und Weinsäure werden sie nicht gefällt. Chlorlithium ist zerfliesslich und in einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Alkohol löslich (Trennung von Chlornatrium); beim Glühen zersetzt es sich theilweise, unter Bildung von Lithion. Schwefels. und salpeters. Lithion lösen sich leicht in starkem Alkohol. Lithiumsalze ertheilen der Löthrohr- wie der Weingeistflamme eine carminrothe Färbung, welche nicht durch Kaliumsalze, wohl aber durch Natriumsalze verdeckt wird; beim Durchgang durch dünne Schichten von Indiglösung bleibt sie sichtbar, durch dickere Schichten sowie durch Kobaltglas wird sie dagegen vollständig absorbirt. Mit kohlens. Natron auf Platinblech geschmolzen, bewirken sie dunkelgelbes Anlaufen des Platins; die geschmolzene heisse Masse ist durchsichtig. Zur quantitativen Bestimmung des Lithiums ist das phosphors. Salz, PO_4Li_3, (löslich in 2530 Th. reinen und in 3920 Th. ammoniakhaltigen Wassers, leichter löslich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen) die geeignetste Form. Die Lösung wird zu

diesem Zweck mit phosphors. Natron und, da mit der Bildung des Niederschlags das Auftreten freier Säure verknüpft ist*), unter Zusatz von reiner Natronlauge zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verd. Ammoniak (gleiche Vol. Wasser und wässeriges Ammoniak) in gelinder Wärme digerirt und der Niederschlag mit verd. Ammoniak gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals wie angegeben behandelt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit grösserer Mengen von Kalium- und Natriumsalzen werden diese zweckmässig durch Digestion der Chlormetalle mit Alkohol vorher entfernt. — Zur Darstellung von Lithiumverbindungen aus Triphylin (phosphors. Lithion mit Eisen- und Manganoxydul) verdampft man die Auflösung des Minerals in Königswasser zur Trockne, zieht mit heissem Wasser aus und kocht mit etwas Kalkhydrat. Die abfiltrirte Lösung wird durch Ammoniak und kohlens. Ammoniak von Kalk befreit und die Flüssigkeit verdampft, wo nach stärkerem Erhitzen Chlorlithium bleibt. — Lithiumhaltige Mutterlaugen (wie die etwa 1 Proc. Chlorlithium enthaltende Soolmutterlauge von Nauheim) befreit man durch wiederholtes Verdampfen, Erkaltenlassen und Abpressen des flüssig gebliebenen Theils von der Hauptmenge der krystallisirbaren, zuletzt fast nur aus Chlorcalcium bestehenden Salze, bis die eingeengte Flüssigkeit dem Volum nach etwa $^1/_{10}$ der ursprünglichen beträgt. Dieselbe wird

*) $3NO_3Li + PO_4HNa_2 = PO_4Li_3 + 2NO_3Na + NO_3H$.

nun, zur Entfernung der Magnesia, mit wenig Kalkmilch gekocht und das verdampfte Filtrat mit schwach überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Der Rest des Kalkes wird aus der von dem ausgeschiedenen Gyps getrennten Flüssigkeit durch Ammoniak und kohlens. Ammoniak gefällt, das Filtrat verdampft, der Rückstand geglüht und nach dem Wiederauflösen in Wasser mit der erforderlichen Menge von Chlorbaryum zersetzt. Der sammt dem schwefels. Baryt eingetrockneten Salzmasse entzieht man das Chlorlithium durch starken Alkohol und reinigt dasselbe durch nochmaliges Lösen in einer Mischung von Alkohol und Aether.

4. [**Caesium**, Cs = 133 und **Rubidium**, Rb = 85,4]. — Sie finden sich in sehr kleinen Mengen als Begleiter des Kaliums; das Caesium in Soolmutterlaugen und im Pollux von Elba, das Rubidium im Lithionglimmer, in Pflanzenaschen und Mineralquellen. Sie stehen in ihren Eigenschaften dem Kalium sehr nahe, werden wie dieses aus ihren Verbindungen durch Platinchlorid, Weinsäure und Kieselfluorwasserstoff gefällt und färben die Flamme violett. Sie unterscheiden sich vom Kalium durch die grössere Löslichkeit ihrer schwefels., salpeters., kohlens. Salze, sowie der Chlormetalle, ferner durch die viel geringere Löslichkeit ihrer Platindoppelsalze und ihrer Alaune. 100 Th. Wasser lösen:

	$PtCl_4,2CsCl$.	$PtCl_4,2RbCl$.	$PtCl_4,2KCl$.
bei 10°	0,05	0,15	0,90 Th.
bei 100°	0,38	0,63	5,18 Th.

100 Th. Wasser lösen ferner bei 17° 0,619 Th.

Caesiumalaun, 2,27 Th. Rubidiumalaun und 13,5 Th. Kalialaun. Kohlens. Rubidium ist in Alkohol fast unlöslich, kohlens. Caesium dagegen leicht löslich. Neutrales weins. Caesium ist zerfliesslich; saures weins. Caesium ist viel leichter löslich als das saure Rubidiumsalz. 100 Th. Wasser lösen:

	saures weins. Rubidium.	saures weins. Caesium.
bei 25°	1,18	9,71 Th.
bei 100°	11,76	98,04 Th.

Zinnchlorid fällt aus der heissen, viel freie Salzsäure enthaltenden Lösung eines Caesiumsalzes das krystallinische, in conc. Salzsäure schwer lösliche Doppelsalz $SnCl_4,2CsCl$. Ammoniaksalze verhalten sich gegen Zinnchlorid analog wie Caesiumsalze.

Zur Darstellung von Rubidium- oder Caesiumsalzen aus Lithionglimmer oder aus grösseren Mengen von Soolmutterlaugen wird die durch Ammoniak, kohlens. und oxals. Ammoniak von Eisenoxyd, Erden und alkalischen Erden befreite Lösung zur Trockne verdampft, geglüht und nach der Wiederauflösung durch Platinchlorid gefällt. Der gewaschene, die Platindoppelsalze des Kaliums, Rubidiums und Caesiums enthaltende Niederschlag wird zur Entfernung des Kaliumsalzes so oft mit sehr wenig Wasser ausgekocht, bis die Abkochungen eine helle Farbe zeigen und der Rückstand, im Spectroscop geprüft, keine Kaliumreaction mehr giebt. Das rückständige Caesium- oder Rubidiumsalz liefert, im Wasserstoffstrom geglüht, ein Gemenge von Platin mit dem entsprechenden Chlormetall, das durch Wasser ausgezogen wird.

Aus einem kaliumfreien Gemenge von Chlor-Rubidium und -Caesium lassen sich die beiden Salze in folgender Weise rein erhalten. Die Chlormetalle werden durch Verdampfen mit Schwefelsäure in schwefels. Salze verwandelt, aus der Lösung derselben die Schwefelsäure durch Barytwasser gefällt und aus dem Filtrat durch Verdampfen mit kohlens. Ammoniak der überschüssige Baryt abgeschieden. Man sättigt dasselbe hierauf mit Weinsäure und verdunstet, nach Zusatz einer der zur Sättigung verbrauchten gleichen Menge von Weinsäure, zur Krystallisation. Das zuerst anschiessende saure weins. Rubidium wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Mutterlaugen, in welchen sich die ganze Menge des Caesiums nebst wenig Rubidium befindet, werden verdampft, $^5/_{12}$ des trockenen Rückstandes geglüht und die Lösung der geglühten Salzmasse mit den rückständigen $^7/_{12}$ gemischt. Man verdampft wieder zur Trockne, bringt das pulverige Salz in einem kleinen Papierfilter in einen Glastrichter und überlässt es in einer sehr feuchten Atmosphäre und bei möglichst niedriger Temperatur dem Zerfliessen, wobei rubidiumfreies Caesiumsalz abtropft, das durch Glühen und Auslaugen mit Salzsäure in Chlormetall zu verwandeln ist. Auf dem Filter bleibt der Rest des sauren Rubidiumsalzes (caesiumhaltig) zurück.

Zur Aufsuchung von *Kalium*, *Natrium* (und auch Lithium) in Silicaten, welche durch Salzsäure nicht

zersetzt werden, vermischt man diese im fein gepulverten Zustande mit dem drei- bis vierfachen Gewicht entwässerten Barythydrats, kohlens. Baryts oder auch Aetzkalks und glüht im Platintiegel heftig und anhaltend. Die erkaltete und zerriebene Masse laugt man mit heissem Wasser aus, sättigt den Auszug mit Salzsäure, verdampft unter Zusatz von Ammoniak und kohlens. Ammoniak, filtrirt wieder, verdampft zur Trockne und glüht den Rückstand. Er enthält die Chlorverbindungen der Alkalimetalle. — Oder man zersetzt das Mineral mittelst Flusssäure vollständig, verdampft dann (zur Verjagung des Fluorsiliciums aus den gebildeten Kieselfluormetallen) mit conc. Schwefelsäure zur Trockne, behandelt mit heissem Wasser, fällt (Thonerde, Eisenoxyd u. s. w.) mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak, filtrirt wieder, verdampft und glüht, wo die Alkalien als schwefels. Salze zurückbleiben. Ist Magnesia zugegen, so muss diese vorher abgeschieden werden. — Alkalihaltige Kalksteine glüht man heftig und verdampft den Auszug mit heissem Wasser unter Zusatz von kohlens. Ammoniak, wie oben angegeben. Für Gemenge von Verbindungen der Alkalimetalle ist zu beachten, dass Kalium, Rubidium, Caesium (und Ammoniak) aus ihren sauren Lösungen sowohl durch Platinchlorid als durch Phosphormolybdänsäure*) gefällt werden, Natrium und

*) Die erforderliche Lösung von Phosphormolybdänsäure wird durch Kochen des gelben phosphormolybdäns. Ammoniaks mit Königswasser bis zur Zersetzung des Ammoniaks erhalten.

Lithium dagegen nicht. Man erkennt das *Kalium* an seiner Fällbarkeit durch Platinchlorid oder Weinsäure; das *Natrium* an der gelben Färbung der Flamme und deren Wirkung auf Quecksilberjodid, das *Lithium* an seiner Fällbarkeit in conc. Lösung durch kohlens. und phosphors. Natron. Kleine Mengen von Lithium, neben viel Kalium oder Natrium, werden sicherer nachgewiesen, wenn man das Gemenge der Chlormetalle mit ätherhaltigem Alkohol oder die schwefels. Salze mit heissem Alkohol extrahirt, wo Kalium- oder Natriumsalze fast völlig ungelöst zurückbleiben.

Bei Anwesenheit von Natrium kann die Kalium- und die Lithium-Reaction in der Flamme nur dann wahrgenommen werden, wenn man letztere durch ein mit Indiglösung gefülltes Gefäss, oder mit den zur Erzeugung eines scharfen Spectrums erforderlichen Cautelen durch ein Flintglasprisma beobachtet. Mittelst eines solchen Spectroscops lassen sich auch in Gemengen die kleinsten Spuren sowohl von Alkalimetallen, als von manchen anderen Elementen an den Lichtstreifen erkennen, welche im Spectrum der Flamme entweder als scharf begrenzte Linien (Metallspectren) oder als Bänder mit verwaschenen Rändern (Verbindungsspectren) auftreten. Sie haben eine ihrer Brechbarkeit entsprechende bestimmte, bei verschiedenen Verbindungen derselben Substanz im Allgemeinen nur unerheblich oder nicht abweichende Lage und sind daher für die Substanz, welcher sie angehören, charakteristisch. (vgl. die Tafel.) Ihre Zahl ist von der Temperatur in der Weise abhängig, dass bei höheren

Temperaturen häufig neue Linien sichtbar werden; auch ihre Intensität ist sehr verschieden. Einige derselben, die schon bei schwacher oder kaum sichtbarer Färbung der Flamme (bei kleinen Mengen von Substanz und Anwendung einer gewöhnlichen farblosen Gasflamme) erscheinen, sind für die qualitative Nachweisung besonders wichtig (Kα, Naα, Liα, Baγ, Caα und β); andere (Kβ, Liβ, Srβ, γ, δ) erscheinen nur vorübergehend oder bei intensiverer Färbung der Flamme. Für Kalium, Natrium und Lithium sind die scharfen Linien α, für Rubidium und Caesium die Linien α und β ausreichend. Die gegenseitigen Distanzen dieser Linien hat man in dem benutzten Spectroscop mittelst der Scala ein für allemal festzustellen, wobei der Vergleich mit der Lage der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums zweckmässig ist. — Zu beachten ist, dass diese Prüfungsweise, die im Allgemeinen die höchste Empfindlichkeit hat, für Kalium derjenigen mittelst des Indigprisma's (einem keilförmigen mit Indiglösung gefüllten Glasgefäss, welches sich auch zur Unterscheidung von Kalium und Lithium eignet) an Schärfe nachsteht und dass die Linien des Caesiums und Rubidiums nur bei Gegenwart von nicht zu viel Kalium sichtbar werden.

Die Salze der Alkalimetalle mit den meisten Sauerstoffsäuren, sowie die Haloidverbindungen geben die Reaction unmittelbar. Silicate sind jedoch zuerst durch Fluorwasserstoffsäure oder durch Fluorammonium zu zersetzen und mit Schwefelsäure zu verdampfen, um

nach den gewöhnlichen Scheidungsmethoden die schwefels. Alkalien zu isoliren.

5. **Ammoniak**, NH_3. — Sehr verbreitet in der Atmosphäre, in der Dammerde, in Pflanzensäften etc. — Das Ammoniak ist ein coërcibles, farbloses, stechend riechendes Gas, welches in grosser Menge von Wasser absorbirt wird. Das wässrige Ammoniak besitzt den Geruch des Gases, reagirt wie dieses stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig unter Bildung der, den Salzen der Alkalimetalle nahe stehenden, Ammoniak- oder Ammoniumsalze. Diese enthalten, an der Stelle des Metalls, die *Ammonium* genannte, nicht isolirbare Atomgruppe NH_4. — Erwärmt man ein Ammoniaksalz mit einem ätzenden Alkali (am besten mit Kalkhydrat), so entwickelt sich das Ammoniak in Gasgestalt und kann leicht an seinem charakteristischen Geruch und an den weissen Nebeln von Salmiak erkannt werden, die sich bilden, wenn man einen mit nicht rauchender Salzsäure benetzten Glasstab nähert*). Bei kleinen Mengen wird das Freiwerden des Ammoniaks sichtbar, wenn man die zu prüfende, mit Kalkhydrat im Ueberschuss vermischte Flüssigkeit in einer Probirröhre zum Sieden erhitzt und die entweichenden Dämpfe auf ein weisses Papier streichen lässt, das mit sehr wenig einer möglichst neutralen verd. Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul oder einer Kupfer- oder Manganvitriollösung befeuchtet ist.

---

*) $NH_4Cl + KOH = KCl + H_2O + NH_3$. — $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$.

In dem ersten Fall entsteht ein schwarzer, im andern ein lasurblauer, in dem dritten ein brauner Fleck. Eine *phosphorsäure*haltige Auflösung von *molybdäns.* Natron in Salpetersäure (30 Th. Molybdänsäure auf 1 Th. Phosphorsäure) gibt in ammoniakhaltigen Flüssigkeiten einen gelben Niederschlag, der bei starker Verdünnung erst nach längerem Stehen eintritt; in Alkalien, sowie in nicht flüchtigen organischen Säuren ist derselbe löslich. Eine freies Kali enthaltende Lösung von *Jodquecksilberkalium**) erzeugt in verd. Auflösungen von Ammoniaksalzen sogleich eine gelbbraune Fällung; in solchen, die nur Spuren von Ammoniak enthalten, entweder sogleich oder beim Erwärmen eine hellbraune Trübung oder Fällung von *Mercurammoniumjodür* (NHg_2J, H_2O**). Da dieser Niederschlag (aus welchem durch Erhitzen mit Kalilauge und Schwefelkalium aller Stickstoff wieder als Ammoniak abgeschieden und in Salzsäure aufgefangen werden kann) in überschüssigen Ammoniaksalzen sehr leicht löslich ist, so eignet sich die Reaction nur zur Prüfung sehr verdünnter Flüssigkeiten. Möglichst neutrales *salpeters. Quecksilberoxydul* erzeugt in Auflösungen, die auch nur sehr geringe Mengen freies Ammoniak enthalten, eine braune Färbung; schwach alkalisch

---

*) Zur Darstellung dieser Lösung erwärmt man 2 Grm. Jodkalium, in 5 C.C. Wasser gelöst, mit überschüssigem Quecksilberjodid und mischt das auf 20 C.C. verd. Filtrat mit 30 C.C. conc. Kalilauge.

**) $NH_4Cl + 2HgKJ_3 + 4KOH = NHg_2J, H_2O + 5KJ + KCl + 3H_2O$.

gemachte Ammoniaksalze fällen Sublimatlösung weiss. Gegen *Platinchlorid* und *Weinsäure* verhalten sich die Ammoniaksalze den Kaliumsalzen ähnlich; der Niederschlag durch Platinchlorid (Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak, $PtCl_4$, $2NH_4Cl$) ist in Weingeist und Aether unlöslich, entwickelt mit Kali Ammoniak und hinterlässt beim Glühen reines Platin, aus welchem durch Wassor keine Chlorverbindung ausgezogen werden kann; der Niederschlag durch Weinsäure, $C_4H_5(NH_4)O_6$, hinterlässt beim Glühen nicht alkalisch reagirende Kohle. — Alle Ammoniaksalze sind flüchtig in der Glühhitze, theils unter Zersetzung, wie das schwefels. oder salpeters. Salz, theils unzersetzt, wie Salmiak. — Salpeters. Ammoniak oder mit hinreichend Salpetersäure versetzte Ammoniaksalze werden schon bei gelindem Erhitzen vollständig zerlegt und verflüchtigt. Mehrere flüchtige organische Basen (Methylamin, CH_5N, Aethylamin, C_2H_7N, Trimethylamin, C_3H_9N u. s. w.), stehen in ihren Eigenschaften dem Ammoniak sehr nahe; ihre salzs. Salze sind in absolutem Alkohol löslich.

II. Gruppe: *Metalle der alkalischen Erden.*

Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

Die Metalle dieser Gruppe finden sich, wie die Alkalimetalle, nur in der Form von Salzen. Ihre Oxyde, die alkalischen Erden, entsprechen der Formel MO; sie sind, wie die Alkalien, starke, die Säuren

vollkommen neutralisirende Basen und verbinden sich mit Wasser, unter Wärmeentwickelung, zu den in Wasser mehr oder weniger leicht löslichen, alkalisch reagirenden Oxydhydraten (Hydroxyden) von der Formel $MO,H_2O = M(OH)_2$. Diese zerlegen Salmiaklösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständiger in der Siedhitze, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Chlormetall. Die Haloidverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sind, mit Ausnahme der Fluormetalle, in Wasser leicht löslich, ebenso die salpeters. und essigs. Salze. Die kohlens. Salze, CO_3M, und die phosphors. Salze, $(PO_4)_2M_3$, sind in Wasser unlöslich, in Säuren löslich; die in Wasser löslichen Verbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums und Magnesiums werden desshalb durch lösliche und neutrale kohlens. und phosphors. Salze gefällt. Die schwefels. Salze, SO_4M, sind entweder (wie der schwefels. Baryt und Strontian) im Wasser fast ganz unlöslich, oder (wie der schwefels. Kalk) schwer löslich oder auch (wie die schwefels. Magnesia) leicht löslich. Da die Metalle der alkalischen Erden mit Schwefel in Wasser lösliche Verbindungen eingehen und da ihre mit Säuren verbundenen Oxyde mit Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle und Wasser zerfallen, so werden die Auflösungen der alkalischen Erden durch Schwefelwasserstoff gar nicht, und die ihrer Salze durch Schwefelammonium nur dann gefällt, wenn eine Säure (Phosphorsäure z. B.) zugegen ist, mit der die alkalische Erde ein in Wasser unlösliches Salz bildet; der Niederschlag ist kein

Schwefelmetall, sondern ein (phosphors.) Salz der alkalischen Erde.

1. **Baryum**, Ba = 137. — Findet sich als schwefels. Salz (Schwerspath) und als kohlens. Salz (Witherit). — Kohlens. Baryt wird nur im heftigsten Feuer zersetzt; das Barythydrat löst sich in 20 Th. kalten und in 2 Th. siedenden Wassers. Die in Wasser löslichen Baryumsalze werden durch Ammoniak nicht gefällt; *kohlens. fixe Alkalien* und *kohlens. Ammoniak* (dieses nach Zusatz von freiem Ammoniak und gelindem Erwärmen) fällen das Baryum vollständig als *kohlens. Salz*, CO_3Ba *). Aus allen, auch aus den nur in Säuren löslichen Salzen, wird es vollständig durch alle löslichen *schwefels. Salze*, sowie durch freie *Schwefelsäure* als *schwefels. Baryt*, SO_4Ba, gefällt**), der in allen verd. Säuren und in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich ist und durch Digestion mit kohlens. Alkalien in der Kälte, sowie beim Glühen für sich, nicht verändert wird. Auch durch eine Lösung von *schwefels.* und *chroms. Strontian* werden die Baryumsalze gefällt. (Unterschied von Strontian und Kalk.) Durch *Kieselfluorwasserstoffsäure* entsteht ein körniger Niederschlag von *Kieselfluorbaryum*, $SiFl_6Ba$, löslich bei 17°,5 in 3731 Th., bei 100° in 1175 Th. Wasser, leichter löslich bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, unlöslich in Alkohol. *Phosphors. Natron*, PO_4HNa_2, fällt aus

*) Z. B.: $BaCl_2 + CO_3Na_2 = 2NaCl + CO_3Ba$.

**) $BaCl_2 + SO_4Na_2 = 2NaCl + SO_4Ba$ oder $BaCl_2 + SO_4H_2 = 2HCl + SO_4Ba$.

neutralen Baryumsalzen *einfach-phosphors. Baryt*, PO_4HBa, bei Gegenwart von freiem Ammoniak *neutralen phosphors. Baryt*, $(PO_4)_2Ba_3$; beide Niederschläge sind kaum in Wasser löslich, etwas mehr in Ammoniaksalzen, leicht in verd. Säuren. — Lösliche *oxals. Salze* fällen aus nicht zu verd. Baryumsalzen pulverigen, in Säuren löslichen *oxals. Baryt*, $C_2O_4Ba + H_2O$. — Chlorbaryum und salpeters. Baryt sind in absolutem Alkohol unlöslich und schwerlöslich in conc. Salzsäure oder Salpetersäure. Die Leuchtgasflamme wird durch Baryumsalze zuerst gelbgrün, später blaugrün gefärbt, auch die Weingeistflamme erhält durch die meisten eine gelbgrüne Färbung. Das Spectrum dieser Flamme zeigt neben zahlreichen breiteren Streifen die charakteristische scharfe Linie γ, welche auf den Streifen β des Calciumspectrums fällt. Die Spectralreaction ist indessen für Baryum weniger empfindlich als für Strontium und Calcium.

2. **Strontium**, Sr = 87,5. — Findet sich als Coelestin, SO_4Sr, und Strontianit, CO_3Sr, sowie in kleinen Mengen als Begleiter des Calciums. — Kohlens. Strontian geht bei starkem Glühen, leichter in einem Gasstrom oder mit kohlens. Kalk gemengt, in Aetzstrontian über. Strontianhydrat ist in 50 Th. kaltem, viel leichter in kochendem Wasser löslich. Die Strontiumsalze verhalten sich ähnlich wie Baryumsalze. Der *schwefels. Strontian*, SO_4Sr, ist nicht so unlöslich in Wasser und Säuren als der schwefels. Baryt; in mässig verd. Strontiumlösungen entsteht deshalb auf Zusatz von Gypslösung oder anderer schwefels. Salze der

Niederschlag von schwefels. Strontian nicht augenblicklich, sondern erst nach kürzerer oder längerer Zeit. Der schwefels. Strontian wird durch längere Digestion mit kohlens. Kali oder -Ammoniak vollständig in kohlens. Strontian verwandelt. — Durch *Kieselfluorwasserstoffsäure* werden die Strontiumsalze nicht gefällt. Strontianwasser wird durch eine wässerige Lösung von arseniger Säure und Strontiumsalze durch arsenigs. Ammoniak nicht gefällt. (Unterschied von Kalk). Chlorstrontium ist in absolutem Alkohol löslich, salpeters. Strontian unlöslich. Die reinen Strontiumsalze ertheilen der Leuchtgasflamme, und die in Weingeist löslichen (das Chlormetall und das salpeters. Salz) auch der Weingeistflamme eine carminrothe Färbung und geben ein Spectrum mit einer Reihe von Linien, von welchen die orangegelbe α sehr intensiv und daher auch bei geringer Menge von Strontium neben anderen die Färbung der Flamme verdeckenden Substanzen noch sichtbar ist.

Neben Baryum erkennt man das Strontium am sichersten mittelst des Spectroscops. Sehr kleine Mengen lassen sich nachweisen, indem man die kohlens. Salze in Salzsäure löst, zur Trockne verdampft und die Chlormetalle mit absolutem Alkohol digerirt, welcher nur das Chlorstrontium aufnimmt. Nach dem Filtriren zündet man den Alkohol an und rührt um. Ein Gemenge von schwefels. Baryt und schwefels. Strontian kocht man mit einer conc. Lösung von kohlens. Natron, filtrirt heiss, löst die ausgewaschenen kohlens. Salze in Salz- oder Salpetersäure und ver-

führt wie oben. Oder man behandelt die beiden schwefels. Salze in der Kälte mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak oder Kali und zersetzt nach sorgfältigem Auswaschen das rückständige Gemenge von schwefels. Baryt und kohlens. Strontian durch Salzsäure. Man kann auch aus der Lösung beider das Baryum durch Kieselfluorwasserstoffsäure abscheiden und in dem Filtrat das Strontium durch Schwefelsäure nachweisen.

3. **Calcium**, Ca = 40. — Sehr verbreitet in allen 3 Reichen, als schwefels., kohlens., phosphors., kiesels. Kalk, als Chlor- und Fluorcalcium. — Kohlens. Kalk, sowie Kalkhydrat werden durch Glühen unter Rücklassung von Aetzkalk zersetzt. Das Kalkhydrat löst sich in 600—700 Th. kalten, in etwa 1200 Th. siedenden Wassers; die Lösung (Kalkwasser) reagirt alkalisch und trübt sich an der Luft durch Bildung von kohlens. Kalk. — Die Calciumsalze verhalten sich den Baryum- und Strontiumsalzen sehr ähnlich. Sehr verd. Lösungen derselben werden durch *Schwefelsäure* oder *schwefels. Salze* nicht gefällt (Unterschied von Baryum und Strontium); in conc. Lösungen entstehen weisse Niederschläge von *schwefels. Kalk*, $SO_4Ca + 2H_2O$, der in viel (500 Th.) Wasser, leichter in Säuren, aber nicht in Weingeist löslich ist. Durch Digestion mit kohlens. Kali oder kohlens. Ammoniak wird der schwefels. Kalk schon in der Kälte vollständig in kohlens. Kalk verwandelt. — *Oxalsäure* oder lösliche *oxals. Salze* fällen den Kalk vollständig, selbst aus sehr verd. Lösungen als *oxals. Kalk*, $C_2O_4Ca + H_2O$;

freies Ammoniak beschleunigt die Bildung des in Wasser, Essigsäure und Oxalsäure unlöslichen, leicht in Mineralsäuren und auch in neutralen Magnesiasalzen löslichen Niederschlags. — Kalkwasser wird durch wässrige arsenige Säure, Chlorcalcium durch arsenigs. Ammoniak sogleich weiss gefällt. — Mehrere Calciumsalze (Chlorcalcium und salpeters. Kalk) sind in Alkohol auflöslich; sie ertheilen der Flamme des Weingeistes eine gelbrothe Farbe. In der Flamme des Leuchtgases geben die leichter zersetzbaren, insbesondere das Chlormetall zuerst eine glänzende gelbrothe, später eine schwache dunkelrothe Färbung, welche auch der Kalk, das kohlens. Salz und die meisten schwer zersetzbaren Salze zeigen. Die orangerothe Linie α und die grüne β sind für das Spectrum charakteristisch.

Zur Nachweisung des Kalks bei Gegenwart von Baryt und Strontian fällt man beide letzteren Basen durch verd. Schwefelsäure oder schwefels. Kali vollständig aus, erhitzt zum Sieden, filtrirt, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit einem oxals. Salz. Ein (bei kleinen Mengen Kalk oft erst nach einiger Zeit entstehender) in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag zeigt die Gegenwart dieser Base an. Zur Nachweisung kleiner Mengen Strontian (oder Baryt) neben viel Kalk löst man die gefällten kohlens. Salze in Salpetersäure, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether aus, wobei der salpeters. Strontian (Baryt) zurückbleibt. — Kalksteine prüft man auf

einen (meist vorhandenen) Strontiangehalt, indem man sie glüht und mit Wasser zum Sieden erhitzt. Die ganze Menge des Strontians geht, neben wenig Kalk, in das Filtrat über.

4. **Magnesium**, Mg = 24. — Im Vorkommen und in der Verbreitung dem Calcium ähnlich und fast steter Begleiter desselben. — Silberweisses, beim Erhitzen an der Luft mit intensivem weissem Lichte verbrennendes, in verdünnten Säuren leicht unter Wasserstoffentwickelung lösliches Metall. — Die Magnesia (Bittererde, Talkerde), MgO, ist ein weisses, unschmelzbares, kaum in Wasser, aber leicht in Säuren lösliches Pulver. Die Magnesiumsalze mit flüchtigen Säuren sind in der Glühhitze (zum Theil schon beim Verdampfen ihrer Lösung) unter Säureverlust zersetzbar; die löslichen schmecken bitter, die in Wasser unlöslichen sind leicht in Säuren löslich. — *Ammoniak* fällt aus den neutralen Magnesiumsalzen einen Theil der Base als Magnesiumhydroxyd (Magnesiahydrat), $Mg(OH)_2$, während der andere Theil mit dem entstandenen Ammoniaksalz als durch mehr Ammoniak unzerlegbares Doppelsalz gelöst bleibt*). Aetzende Alkalien, sowie Baryt- und Kalkwasser bewirken, namentlich beim Erwärmen, vollständigere Fällung des Magnesiahydrats, das aber stets auf Zusatz einer hinreichenden Menge von Ammoniaksalz wieder verschwindet oder nicht entsteht, wenn letzteres schon vorhanden ist**).

*) $2SO_4Mg + 2NH_3 + H_2O = (SO_4)_2(NH_4)_2Mg + Mg(OH)_2$.
**) $Mg(OH)_2 + 4NH_4Cl = Mg(NH_4)_2Cl_4 + 2NH_3 + 2H_2O$.

— Ueberschüssiges *neutrales kohlens. Ammoniak**) fällt aus neutralen Magnesiumsalzen das in einer nicht zu verd. Lösung von neutralem oder doppelt-kohlens. Ammoniak unlösliche Doppelsalz $CO_3Mg.CO_3(NH_4)_2 + 4H_2O$, das sich zur Trennung der Magnesia von den Alkalien eignet; bei Anwendung von weniger kohlens. Ammoniak oder bei Gegenwart von Salmiak ist die Fällung unvollständig und erfolgt langsamer. Durch doppelt kohlens. Ammoniak werden die Magnesiasalze in der Kälte nicht gefällt. Fixe *kohlens. Alkalien* fällen gallertartige *basisch kohlens. Magnesia* (Magnesia alba) $3CO_3Mg + Mg(OH)_2 + 4H_2O$; die Fällung ist nur in der Siedhitze vollständig und wird durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen ebenfalls verhindert. — *Phosphors. Natron*, PO_4HNa_2, erzeugt in conc. Lösungen einen amorphen Niederschlag von *phosphors. Magnesia*, $PO_4HMg + 7H_2O$; bei Gegenwart von Salmiak und freiem Ammoniak entsteht anfangs derselbe Niederschlag, der sich aber allmälig, namentlich in der Wärme, in krystallinisches *phosphors. Magnesia-Ammoniak*, $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$, umwandelt. Dieses letztere krystallinische Salz entsteht sogleich, auch in sehr verd. Lösungen, bei Anwendung von *phosphors. Natron-Ammoniak*, $PO_4HNa(NH_4)$, als Fällungsmittel. Das zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums wie auch der Phosphorsäure dienende Salz, $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$, ist leicht löslich in Säuren, selbst in Essig-

*) Auf 1 Mol. Magnesiasalz mindestens 4 Mol. kohlens. Ammoniak.

säure, etwas löslich in reinem oder salmiakhaltigem Wasser, fast ganz unlöslich in verd. Ammoniak*). Es geht beim Glühen in pyrophosphors. Magnesia, $P_2O_7Mg_2$, über**). — *Oxals. Ammoniak* erzeugt nur in nicht zu verd. Lösungen und meist erst bei längerem Stehen einen Niederschlag von *oxals. Magnesia*, $C_2O_4Mg + 2H_2O$; Ammoniaksalze verzögern oder verhindern die Fällung.

Chlormagnesium geht beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder bei wiederholtem Glühen unter Zusatz von kohlens. Ammoniak in Magnesia über. Erhitzt man ein Magnesiumsalz auf der Kohle mittelst der Löthrohrflamme, befeuchtet das geglühte Salz alsdann mit salpeters. Kobaltoxydul und glüht nochmals stark und anhaltend, so nimmt es eine blassrothe Färbung an, die indessen bei Gegenwart von andern Metalloxyden nicht wahrnehmbar ist.

Von Baryt, Strontian und Kalk lässt sich die Magnesia annähernd durch kohlens. Ammoniak, bei Gegenwart von freiem Ammoniak und Ammoniaksalz trennen. Die Magnesia bleibt hierbei in Lösung, während Baryt, Strontian und Kalk (bei gelindem Erwärmen fast vollständig) gefällt werden; bei ungenügendem Zusatz von Ammoniaksalz und längerem Stehen scheidet sich auch Magnesia ab; entsteht in dem Filtrat, auf Zusatz von phosphors. Natron nach

*) 100 Grm. ammoniakhaltiges Wasser lösen 0,0022 Grm. wasserfreies phosphors. Magnesia-Ammoniak, entsprechend 0,00173 geglühter phosphors. Magnesia.

**) $2PO_4Mg(NH_4) = P_2O_7Mg_2 + 2NH_3 + H_2O$.

kürzerer oder längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so ist Magnesia vorhanden. Zur genaueren Scheidung der Magnesia von Kalk fällt man die mit einer genügenden Menge von Salmiak und Ammoniak versetzte klare Lösung mit oxals. Ammoniak im Ueberschuss (um auch die Magnesia in oxals. Salz zu verwandeln), filtrirt nach mehrstündigem Stehen die geklärte Lösung ab, löst den zurückbleibenden etwas oxals. Magnesia enthaltenden Niederschlag wieder in Salzsäure, und fällt durch Zusatz von Ammoniak und wenig oxals. Ammoniak reinen oxals. Kalk. Die Magnesia ist in den vereinigten Filtraten zu bestimmen.

Zur Nachweisung von Kali, Natron [und Lithion] neben Magnesia und den übrigen alkalischen Erden dienen folgende Methoden: 1. Man fällt die mit freiem Ammoniak und einigen Tropfen Salmiaklösung versetzte heisse Flüssigkeit mit phosphors. Ammoniak aus (der Niederschlag enthält die alkalischen Erden als phosphors. Salze), dann setzt man (zur Entfernung der überschüssigen Phosphorsäure) essigs. Blei und zuletzt (zur Entfernung des überschüssigen Bleis) Ammoniak und kohlens. Ammoniak zu. Das Filtrat enthält, neben Ammoniaksalz, die Alkalien, welche letztere nach dem Verdampfen und Glühen zurückbleiben. 2. Man verdampft (zur Entfernung von Ammoniaksalzen) zur Trockne und glüht den Rückstand; letzterer wird nun mit Wasser behandelt, die Lösung mit Barytwasser (oder dünner Kalkmilch) im Ueberschuss versetzt, erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Baryt (oder Kalk)

durch kohlens. Ammoniak oder durch verd. Schwefelsäure, verdampft das Filtrat und glüht. Der Rückstand enthält die Alkalien. Ist die zu prüfende Flüssigkeit frei von Ammoniaksalzen, so kann das erste Eindampfen und Glühen unterbleiben, da in diesem Falle die Magnesia durch Barytwasser vollständig gefällt wird.

Die in Wasser löslichen Salze der alkalischen Erden werden durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium (die Magnesia durch Ammoniak nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Ammoniaksalz) nicht gefällt; anders verhält es sich jedoch mit den in Wasser unlöslichen, in Säuren aber ohne Zersetzung (sofern die Säure des Salzes in der Flüssigkeit bleibt) löslichen Salzen dieser Basen, also mit ihren Verbindungen mit Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorwasserstoffsäure, Oxalsäure und mehreren anderen nicht flüchtigen organischen Säuren. Dies gilt namentlich für die Verbindungen des Kalks mit fast allen der erwähnten Säuren, bei der Magnesia fast nur für das gewöhnliche phosphors. und arsens. Salz. Sind diese Salze in einer Säure gelöst, so fallen sie beim Neutralisiren mit Ammoniak oder (was hier — mit Ausnahme der arsens. Verbindungen — gleichbedeutend ist) mit Schwefelammonium nieder. Sie zeigen gegen allgemeine Scheidungsmittel das Verhalten der Erden; sie sind in Kali unlöslich. Ist die mit der alkalischen Erde verbundene Säure Oxalsäure, oder eine andere organische Säure, so braust der Niederschlag, nach dem Glühen, mit Säuren auf; die Base wird in diesem Falle, nach dem Wiederauflösen

in Salzsäure, nicht mehr durch Ammoniak gefällt und kann auf dem gewöhnlichen Wege ermittelt werden; ist die mit der alkalischen Erde verbundene Säure Phosphorsäure (oder Arsensäure), so wird der Niederschlag durch Glühen nicht zersetzt: man ermittelt alsdann die Natur der Base, indem man die salzs. (nicht zu viel freie Säure enthaltende) Lösung mit essigs. Natron und tropfenweise mit so viel Eisenchlorid versetzt, dass die Flüssigkeit röthlich wird; erhitzt man nun zum Sieden und filtrirt, so enthält das farblose Filtrat die alkalischen Erden als Chloride, die auf gewöhnlichem Wege zu ermitteln sind; der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure (oder Arsensäure) als basisches Eisenoxydsalz. — Oder man versetzt die salzs. Lösung des Niederschlags mit essigs. Natron und prüft einerseits mit oxals. Ammoniak (auf Kalk), andrerseits mit Gypslösung (auf Baryt oder Strontian) und endlich (nach der Abscheidung des Baryts, Strontians oder Kalks) durch Uebersättigen mit Ammoniak auf Magnesia.

III. Gruppe: *Metalle welche aus neutraler oder saurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak (oder Schwefelammonium) als Oxyde fällbar sind.*

Aluminium [Beryllium, Zirkonium, Thorium, Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym, Titan, Niob, Vanadium] und Chrom.

Die Metalle dieser Gruppe unterscheiden sich in ihrem analytischen Verhalten von den Alkalimetallen und den Metallen der alkalischen Erden wesentlich dadurch, dass sie aus ihren Lösungen auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen durch Ammoniak (wie auch durch Schwefelammonium) als Oxyde und zwar vollständig ausgefällt werden; ihre neutralen oder sauren Lösungen werden, wie die der Metalle der ersten und zweiten Gruppe, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. — Mit Ausnahme des Aluminiums und Chroms und etwa des Titans gehören sie zu den selteneren metallischen Elementen. Sie finden sich fast nur in der Form ihrer Oxyde und diese sind meist in Wasser unlösliche, nach dem Glühen selbst in Säuren schwer lösliche, unschmelzbare, farblose oder auch gefärbte Pulver, welche sich zum Theil als schwache Basen, theils als Säuren verhalten und die in der Glühhitze durch Wasserstoff oder Kohle nicht oder nur schwierig zu Metall reducirbar sind.

1. **Aluminium**, Al = 27,4. — Sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten die Gesteine und deren Verwitterungsproducte ausmachenden Silicate; im Kryolith auch als Fluormetall. — Das Aluminium ist zinnweiss, sehr ductil, schmelzbar, nicht flüchtig, bei gewöhnlicher Temperatur und beim Schmelzpuncte nur oberflächlich sich oxydirend, nicht in Salpetersäure, aber leicht in Salzsäure oder Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung löslich. — Die als Korund, Rubin, Saphir und im Smirgel natürlich vorkommende krystallisirte Thonerde, Al_2O_3, ist wie auch das stark geglühte amorphe Oxyd in Säuren fast ganz unlöslich; gehen aber durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali, Kalihydrat oder kohlens. Alkali in den löslichen Zustand über. Mit Säuren bildet die Thonerde farblose, theils in Wasser unlösliche, theils lösliche und dann meist sauer reagirende Salze, die beim Glühen die Säure verlieren. — *Aetzende fixe Alkalien* erzeugen in löslichen Thonerdesalzen einen gallertartigen Niederschlag von basischem Thonerdesalz, das sich in einem Ueberschuss des Alkali's wieder löst; durch Salmiak (sicherer durch Neutralisiren mit Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak oder kohlens. Ammoniak) wird die Thonerde aus dieser Lösung wieder vollständig gefällt; Schwefelwasserstoff bringt darin keine Fällung hervor. *Ammoniak*, *kohlens. Ammoniak* und *Schwefelammonium* fällen gallertartiges *Aluminiumhydroxyd* (Thonerdehydrat), $Al_2(OH)_6$, das in überschüssigem Ammoniak ein wenig, in den beiden andern Fällungsmitteln

gar nicht löslich ist*). Nicht flüchtige organische Säuren verhindern die Fällung. *Fixe kohlens. Alkalien* fällen Thonerdehydrat oder basisches Salz, nur in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. — Bei Gegenwart von Magnesia enthält der in Thonerdesalzen durch Alkalien entstehende Niederschlag eine (in Kali unlösliche) Verbindung von Thonerde mit Magnesia, die durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak oder besser durch Kochen mit Salmiaklösung, bis keine Ammoniakentwickelung mehr stattfindet, zerlegt werden kann. Die Magnesia geht hierbei als Ammoniakdoppelsalz in Lösung (vgl. S. 21). Thonerdehydrat zerlegt Salmiaklösung beim Sieden nicht. *Phosphors. Natron* fällt aus Thonerdesalzen gallertartige phosphors. Thonerde, welche in Kalilauge, aber nicht in Essigsäure löslich ist. In einer Auflösung von Thonerde oder von phosphors. Thonerde in ätzendem Alkali wird auf Zusatz von kiesels. Alkali ein Niederschlag von kiesels. Thonerde hervorgebracht; die Phosphorsäure bleibt dabei in Lösung. *Chlorbaryum* oder *Barytwasser* entziehen der Lösung von phosphors. Thonerde in ätzendem Alkali alle Phosphorsäure als phosphors. Baryt, die Thonerde bleibt vollständig in Lösung, wenn man mit überschüssigem ätzenden Alkali erhitzt. Aus conc. und heissen Lösungen von Thonerdesalzen setzen sich, auf Zusatz

---

*) $(SO_4)_4Al_2K_2 + 6NH_3 + 6H_2O = 3[SO_4(NH_4)_2] + SO_4K_2 + Al_2(OH)_6$. — $Al_2Cl_6 + 3[(NH_4)_2S] + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 6NH_4Cl + 3H_2S$. —

von schwefels. Kali, beim Erkalten oktaedrische Krystalle von Alaun, $(SO_4)_4Al_2K_2 + 24H_2O$, ab. Oxalsäure und oxals. Salze bringen in Thonerdesalzen keinen Niederschlag hervor. — Glüht man ein Thonerdesalz vor dem Löthrohr, befeuchtet es alsdann mit Kobaltsolution und glüht nochmals stark, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Farbe an.

2. [**Beryllium**, Be = 9,2.] — Hauptsächlich im Beryll, als kiesels. Thonerde-Beryllerde. — Dem Aluminium sehr ähnliches Metall. Auch die Beryllerde, BeO, zeigt in dem Verhalten der Salze grosse Aehnlichkeit mit den Thonerdesalzen; sie unterscheidet sich von der Thonerde durch ihre Löslichkeit in kohlens. Alkalien und in siedender Salmiaklösung (unter Entweichen von Ammoniak), ferner dass aus ihren Salzen durch schwefels. Kali kein Beryllerdealaun gefällt wird und dass ihre verd. Lösung in ätzenden Alkalien durch längeres Kochen unter Abscheidung der Erde zersetzt wird. — Kohlens. Alkalien fällen aus Beryllerdesalzen kohlens. Beryllerde, CO_3Be, in einem bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; eine conc. Lösung von kohlens. Ammoniak löst den Niederschlag leichter, als kohlens. Kali oder -Natron. Durch Kochen wird die Erde aus dieser Lösung wieder gefällt. Mit Kobaltsolution geglüht liefert die Beryllerde einen grauen Rückstand. — Natürliche Beryllerdeverbindungen, wie Beryll, Euklas, Phenakit, werden durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewicht kohlens. Kali-Natrons vollkommen aufgeschlossen. Verdampft man die in Wasser zertheilte

Schmelze zur Abscheidung der Kieselsäure mit schwach überschüssiger Schwefelsäure zur Trockne und laugt man den Rückstand mit Wasser aus, so kann durch Concentriren des Filtrats fast die ganze Menge der Thonerde als Alaun abgeschieden werden, während die Beryllerde vollständig in der Mutterlauge bleibt. Diese giesst man in eine warme conc. Lösung von überschüssigem kohlens. Ammoniak und fällt, nach mehrtägigem Digeriren, aus dem Filtrat die Beryllerde durch längeres Kochen als kohlens. Salz oder, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mittelst Ammoniak als Hydroxyd, $Be(OH)_2$.

3. [**Zirkonium**, Zr = 89,6.] — Fast nur im Zirkon, als Silicat. — Die Zirkonerde, ZrO_2, ist nur als Hydroxyd in Säuren löslich; nach dem Glühen löst sie sich nur in conc. Schwefelsäure. Aus ihren Lösungen fällen Ammoniak und ätzendes Kali oder Natron das im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliche (in kohlens. Ammoniak lösliche) Hydroxyd, $Zr(OH)_4$. *Schwefels. Kali* fällt weisses basisches Salz, das in Wasser und in Säuren fast unauflöslieh ist. Curcumapapier nimmt nach dem Eintauchen in eine saure Zirkonerdelösung beim Trocknen eine braune Farbe an. — Natürliche Zirkonerdeverbindungen (Zirkon, SiO_4Zr) werden durch anhaltendes Schmelzen mit kohlens. Natron aufgeschlossen. Behandelt man mit Wasser, so geht kiesels. Natron in Lösung und es bleibt ein krystallinisches Pulver von Zirkonerdenatron, das, nach dem Auswaschen mit Wasser in Salzsäure gelöst, die Erde auf Zusatz von Ammoniak als Hy-

droxyd fallen lässt. Oder man zersetzt den feingepulverten Zirkon durch stärkeres Erhitzen mit 2 bis 3 Th. Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Bei der Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser, welches etwas Flusssäure enthält, löst sich Fluorzirkonkalium, $ZrFl_6K_2$, während Siliciumfluorkalium ungelöst bleibt.

4. [**Thorium**, Th = 231.] — Findet sich im Pyrochlor, Thorit, Monazit und einigen anderen sehr seltenen Mineralien. — Die Thorerde, ThO_2, verhält sich der Zirkonerde ähnlich; aus der kalt bereiteten Lösung des schwefels. Salzes, $(SO_4)_2Th + 9H_2O$, wird in der Siedhitze fast die ganze Menge des Salzes mit geringerem Wassergehalt gefällt; das Doppelsalz mit schwefels. Kali ist in reinem Wasser löslich, in schwefels. Kali unlöslich. — Zur Darstellung der Thorerde aus dem (auch durch conc. Salzsäure zersetzbaren) Thorit, $SiO_4Th + 2H_2O$, erhitzt man das feingepulverte, mit conc. Schwefelsäure zum Teig angerührte Mineral zum schwachen Glühen, laugt den trockenen, erkalteten und wieder gepulverten Rückstand mit Wasser aus und erhitzt die filtrirte Lösung zur Abscheidung des schwefels. Salzes zum Sieden.

5. [**Yttrium**, Y = 59,7 und **Erbium**, Er = 113,7.] Finden sich stets gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien; als kiesels. Salze im Gadolinit und Orthit, als tantals. und niobs. Salze im Yttrotantalit, als phosphors. Salze im Ytterspath. — Die Yttererde, YO, bildet ein fast weisses Pulver, das in der Glühhitze mit rein weissem Licht leuchtet und ein continuirliches Spectrum gibt. Sie ist eine starke Base, zersetzt

Ammoniaksalze, zieht als Hydrat begierig Kohlensäure an und wird aus ihrer salzs. Lösung durch kohlens. Baryt nicht gefällt. Die Yttererdesalze sind in wasserfreiem und wasserhaltendem Zustande farblos. Ihre ebenfalls farblosen Lösungen geben kein Absorptionsspectrum*), reagiren sauer und besitzen einen süssen adstringirenden Geschmack. Kali und Ammoniak fällen aus denselben (auch bei Gegenwart von Weinsäure) gallertartiges weisses, im Ueberschuss unlösliches Yttererdehydrat, das durch Glühen in wasserfreie Yttererde übergeht. Durch kohlens. Ammoniak wird kohlens. Yttererde gefällt, im Ueberschuss (weniger leicht als Beryllerde) löslich. Das schwefels. Salz, $3(SO_4Y) + 8H_2O$, scheidet sich fast vollständig als krystallinischer Niederschlag ab, wenn die kalt bereitete Lösung zum Sieden erhitzt wird. Schwefels. Yttererdekali ist in Wasser und in Lösungen von schwefels. Kali löslich. Das basisch salpeters. Salz krystallisirt in farblosen zerfliesslichen Nadeln. Die Erbinerde, ErO, ist schwach rosenroth gefärbt. Sie leuchtet in der Glühhitze mit grünem Licht, dessen Spectrum intensive helle Streifen zeigt; sie löst sich langsam in heisser Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure und bildet Salze, die im wasserhaltenden Zustand eine hellrosenrothe Farbe haben. Die Lösungen derselben reagiren sauer, schmecken süss und adstringirend und

*) Die Absorptionsspectra bestehen aus dunkeln Linien oder Streifen auf dem prismatischen Farbenbild. Man beobachtet sie, indem man die Lösung in einer Glasröhre zwischen den Spalt des Spectroscops und eine Quelle von intensivem weissem Licht bringt.

zeigen ein charakteristisches Absorptions-Spectrum, dessen dunkle Streifen mit den Lichtlinien des directen Spectrums der Erbinerde zusammenfallen und von denen des Didyms verschieden sind. Das schwefels. Salz verhält sich dem der Yttererde ähnlich, bildet aber rosenrothe Krystalle; das basisch salpeters. Salz krystallisirt in luftbeständigen hell rosenrothen Nadeln, die durch Wasser in Salpetersäure und ein gelatinöses überbasisches Salz zerlegt werden. Schwefels. Erbinerdekali ist ebenfalls in Wasser und in Lösungen von schwefels. Kali löslich. — Zur Darstellung der Yttererde und Erbinerde wird gepulverter Gadolinit*) mit Salzsäure zersetzt, die Kieselsäure durch Verdampfen und Wiederauflösen abgeschieden, die Lösung durch Oxalsäure in der Siedehitze gefällt und der ausgewaschene Niederschlag geglüht. Man löst den Rückstand in Salpetersäure, fällt die Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von schwefels. Kali, wäscht den Niederschlag, welcher aus den Doppelsalzen der Ceritoxyde besteht, mit derselben Lösung aus und fällt nun aus dem Filtrat die Erden wieder durch Oxalsäure. Den Niederschlag glüht man im offenen Platintiegel, kocht zur Beseitigung von kohlens. Kali mit Wasser aus und löst in Salpetersäure. Zeigt die conc. Lösung in dickeren Schichten noch die Absorp-

*) Der Gadolinit enthält neben vorwiegender Kieselsäure (22,6 pCt.) und Yttererde (34,6 pCt.) kleinere Mengen von Beryllerde (6,96 pCt.), Eisenoxydul und Eisenoxyd (14,49 pCt.), Erbinerde (2,9 pCt.), Ceroxydul (2,86 pCt.), Didymoxyd (8,38 pCt.), Lanthanoxyd (3,2 pCt.), ferner Magnesia, Kalk und Natron.

tionsbänder des Didyms, so ist die Fällung mit schwefels. Kali und die weitere Behandlung bis zur vollständigen Abscheidung desselben zu wiederholen. Die von Ceritoxyden freie Lösung wird mit Ammoniak gefällt (wobei Kalk und Magnesia gelöst bleiben), der Niederschlag wieder in Salpetersäure aufgenommen und nun durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Niederschlags ein pulveriges Gemenge der beiden Erden erhalten. Zur Gewinnung der reinen Erbinerde verdampft man die salpeters. Lösung dieses Gemenges vorsichtig, bis die Zersetzung der Salze unter Entwicklung von salpetriger Säure beginnt und löst die glasig erstarrende Masse unter Erwärmen in der kleinsten Menge von Wasser. Das nach dem Erkalten in rosenrothen Nadeln krystallisirte vorwiegend aus basisch salpeters. Erbinerde bestehende Salz spült man mit salpetersäurehaltigem Wasser ab, verfährt mit der Mutterlauge noch einigemale in derselben Weise und unterwirft zuletzt sämmtliche stärker gefärbten, an Erbinerde reicheren Krystallisationen so lange derselben Behandlung, bis sich das Atomgewicht der Erde (durch Darstellung des wasserfreien schwefels. Salzes aus einer gewogenen Menge der geglühten Erde zu bestimmen) nicht mehr erhöht. In der Mutterlauge und Rückständen bleibt neben der Yttererde auch Erbinerde zurück. — Eine Methode der Reindarstellung der Yttererde beruht darauf, dass das salpeters. Salz derselben durch starkes Erhitzen schwieriger als das der Erbinerde zersetzt wird. Man erhitzt die trocknen salpeters. Salze im Sandbad bis

nahe zum Glühen, laugt nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aus (wobei fast nur Yttererdesalz gelöst wird), löst den Rückstand wieder in Salpetersäure und verfährt mit der Lösung in derselben Weise. Mit den so gewonnenen Flüssigkeiten ist die gleiche Behandlung so lange zu wiederholen, bis sie keine Spur eines Absorptionsspectrums mehr zeigen. Durch Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Niederschlags erhält man daraus die reine Yttererde.

6. [**Cerium**, Ce = 92,1; **Lanthan**, La = 92,8; **Didym**, Di = 95.] — Finden sich als Silicate, neben Eisenoxydul und Kalk, etwas Schwefelmolybdän und -wismuth, hauptsächlich im Cerit, der sich durch Salzsäure, Königswasser und Schwefelsäure, vollständiger durch Glühen mit kohlens. Natron aufschliessen lässt. — Erhitzt man das feingepulverte Mineral mit conc. Schwefelsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, und übergiesst dann mit kaltem Wasser, so lösen sich die schwefels. Salze der Ceritoxyde, die Kieselerde bleibt zurück. Eine heiss gesättigte Lösung von *schwefels. Kali* schlägt aus der nicht zu verd. Lösung die drei Oxyde als schwefels. Doppelsalze nieder, welche nach dem Auswaschen mit einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali in salzsäurehaltigem siedendem Wasser gelöst und heiss durch überschüssiges Kali gefällt werden. Kalte, sehr verd. *Salpetersäure* zieht aus dem braunen (schwefelsäurefreien) Gemenge der Oxyde Lanthanoxyd aus, das nach dem Ausfällen mit kohlens. Ammoniak und Glühen weiss ist. — Durch wiederholte Behandlung

des Oxydgemenges mit starker Kalilauge und Chlorgas geht das Cer in gelbes, unlösliches Ceroxyduloxyd über, während Lanthan und Didym als Chlorüre sich lösen. Einfacher wird derselbe Zweck erreicht, indem man die lanthan- oder didymhaltige, mit kohlens. Natron nahezu neutralisirte und mit essigs. Natron versetzte Lösung nach Zusatz von unterchlorigs. Natron einige Zeit im Sieden erhält. Alles Cer wird in der Form eines hellgelben Niederschlags gefällt; Didym und Lanthan bleiben als Oxydulsalze gelöst. — Ceroxydul, CeO, ist blaugrau, das Hydroxyd, $Ce(OH)_2$, farblos. Das erstere geht beim Erhitzen an der Luft schnell in Oxyduloxyd über, das Hydroxyd färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch höhere Oxydation gelblich. Ceroxyduloxyd, Ce_3O_4, ist gelblichweiss und wird beim Erhitzen orangeroth. Es löst sich in Schwefelsäure, nicht aber in Salzsäure und Salpetersäure, mit gelber Farbe. Ceroxyd, Ce_2O_3, ist röthlichgelb, in heisser conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, durch conc. Salzsäure bei Zusatz von Alkohol unter Bildung von Chlorür zersetzbar. Stark (oder im Wasserstoffstrom) geglühtes Didymoxyd, DiO, ist weiss, das für sich nicht bekannte Superoxyd, welches bei schwachem Glühen des Oxydes an der Luft in kleinen Mengen entsteht, braun. Alle drei Oxyde sind unlöslich in Kali und Ammoniak; sie werden durch Oxalsäure oder oxals. Alkalien als weisses (Didymoxyd als blass röthlich weisses), auch in überschüssiger Oxalsäure ganz unlösliches oxals. Salz gefällt. Wird der durch Oxalsäure bei Gegen-

wart von freier Salzsäure gebildete Niederschlag noch feucht mit der Hälfte seines Gewichts *Magnesia alba* zusammengerieben, getrocknet und dann bei kaum beginnender Glühhitze unter Umrühren längere Zeit erhitzt, so geht die ganze Menge des Cers in Ceroxyd über. Die braune Masse wird in conc. Salpetersäure gelöst, zur Syrupsconsistenz verdampft und in eine grosse Menge kochenden Wassers, das mit wenig Salpetersäure angesäuert ist, eingegossen, wobei sich reines basisch salpeters. Ceroxyd abscheidet, das mit salpetersäurehaltigem Wasser auszuwaschen ist. — Das dem Ceroxyd entsprechende Hydroxyd ist in kohlens. Ammoniak und doppelt kohlens. Alkalien leicht und mit gelber Farbe löslich; kohlens. Ceroxydul, Didymoxyd und -Lanthanoxyd werden von denselben nur wenig oder nicht gelöst. *Ceroxydul* wird von allen übrigen Erden durch seine leichte Ueberführbarkeit in höhere gelbgefärbte Oxyde, deren Salze ebenfalls gelb bis rothgelb gefärbt sind, unterschieden. *Lanthanoxyd* ist durch seine weisse Farbe im geglühten Zustande, durch das Verhalten zu Salmiaklösung (s. unten), die Farblosigkeit seiner Salze und die Schwerlöslichkeit des oxals. sowie des Doppelsalzes mit schwefels. Kali charakterisirt; *Didymoxyd* durch die braune Farbe im schwach geglühten Zustande und die violette des Hydroxyds durch die hell- bis dunkelamethystrothe Farbe seiner Salze, die Amethystfarbe, welche es der Phosphorsalzperle in der innern Flamme ertheilt, und insbesondere durch das Absorptionsspectrum seiner Lösungen.

Von den durch Ammoniak fällbaren Salzen der alkalischen Erden unterscheiden sich die Erden durch ihre Unveränderlichkeit beim Glühen mit kohlens. Alkali, von der Kieselsäure durch ihre Löslichkeit in siedender conc. Schwefelsäure und die Nichtflüchtigkeit der entsprechenden Fluorverbindungen. Bei der Prüfung auf Erden sind besonders folgende Eigenschaften zu beachten:

In *Kalilauge* lösen sich Thonerde und Beryllerde; alle übrigen sind darin unlöslich.

Durch *Oxalsäure* werden *gefällt:* Zirkonerde, Thorerde, Ceritoxyde, Yttererde; *nicht gefällt:* Thonerde und Beryllerde.

Mit *schwefels. Kali* bilden Zirkonerde und die Ceritoxyde schwerlösliche Doppelsalze; Thonerde, Beryllerde, Thorerde, Yttererde und Erbinerde bilden leichtlösliche Doppelsalze.

In *Salmiaklösung lösen* sich beim Sieden: Beryllerde, Yttererde, Cer-, Didym- und Lanthanoxydul. Es sind darin *unlöslich:* Thonerde, Thorerde, Zirkonerde, sowie die höheren Oxyde der Ceritmetalle.

Beim Glühen mit Kohle im Chlorstrom bilden *flüchtige* Chloride: Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Thorium. Nichtflüchtige Chloride bilden die Ceritmetalle und Yttrium.

7. [**Titan,** Ti = 50.] — Nur als Titansäure im Rutil, Anatas und Brookit; als titans. Salz im Titanit, Perowskit und Titaneisen. Die in Hohöfen sich bildenden kupferfarbenen Würfel sind Stickstoffcyantitan. — Die geglühte und die natürliche Titansäure,

TiO_2, wird nur von Flusssäure, schwierig von conc. Schwefelsäure aufgelöst; aus ihren Lösungen wird sie (bei Abwesenheit von Weinsäure) durch Ammoniak und Schwefelammonium, durch ätzendes und kohlens. Alkali als gallertartiges Hydroxyd, $Ti(OH)_4$, gefällt, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser in kalter conc. Salzsäure löslich ist. In der Siedehitze scheidet sie sich aus verdünnten, nicht zu sauren Lösungen, leichter und vollständig auf Zusatz von schwefligs. oder unterschwefligs. Natron, als pulverige in Säuren unlösliche Metatitansäure ab. — *Oxalsäure* gibt in nicht allzusauren Titansäurelösungen einen weissen, *Ferrocyankalium* einen rothbraunen (bei Eisengehalt grünen) Niederschlag. — Bringt man metallisches Zink (auch Zinn oder Eisen) in die salzs. Auflösung von Titansäure, so reducirt sich letztere zu Titanoxyd, das anfangs in der Säure mit blauer oder violetter Farbe gelöst bleibt, bei längerer Einwirkung des Zinks aber als violettes Pulver niederfällt. — Reine Titansäure ertheilt in der Reductionsflamme der erkalteten Phosphorsalz- und Boraxperle nach anhaltendem Blasen (leichter auf Zusatz von Zinn) eine violette Färbung, die in der Oxydationsflamme wieder verschwindet; eisenhaltige Titansäure liefert in der inneren Flamme eine blutrothe Perle. Auf der Kohle mit Soda und Cyankalium geschmolzen, liefert sie kein Metallkorn (Unterschied von Zinnoxyd). — Beim Erhitzen für sich wird die Titansäure gelb. — Natürliche Titansäure (Rutil) schmilzt man, im äusserst fein gepulverten Zustande, mit dem vierfachen Gewicht kohlens. Alkali

und behandelt mit kaltem Wasser; es bleibt krystallinisches saures titans. Alkali, nebst Eisenoxyd; man digerirt diese mit conc. Salzsäure und kocht die verdünnte Lösung mit schwefligs. Natron, wo die Titansäure herausfällt; oder man fällt mit Schwefelammonium und übergiesst das gefällte Gemenge von Schwefeleisen und Titansäure mit schwefliger Säure, wo sich ersteres auflöst und letztere als weisses Pulver zurückbleibt. — Oder man behandelt die geschmolzene Masse in einer Platinschale mit verd. Flusssäure, reinigt das gebildete schwerlösliche Fluortitankalium durch Krystallisation aus heissem Wasser und zersetzt das Salz durch Ammoniak in der Siedhitze. — Oder man schmilzt den Rutil mit 6 Theilen saurem schwefels. Kali bis zur völligen Lösung, behandelt mit kaltem Wasser und fällt durch längeres Kochen die Titansäure, indem man etwas schwefligs. Natron zufügt. — Zur Analyse von Titaneisen schmilzt man dasselbe mit dem 6fachen Gewichte sauren schwefels. Kalis und fällt aus der wässrigen Lösung, die alles Eisen als Oxyd enthalten muss, Titansäure und Eisenoxyd durch Ammoniak. Im Filtrat findet sich die Magnesia und ein Theil des Mangans. Der gewaschene Niederschlag wird in kalter Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd durch schweflige Säure in Oxydul verwandelt und die Lösung sodann in einem verschlossenen Gefässe mit überschüssigem kohlens. Baryt digerirt. Der bei Luftabschluss abfiltrirte und gewaschene Rückstand wird in Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und die Titansäure durch Ammoniak

gefällt. In der bei Digestion mit kohlens. Baryt bleibenden Lösung ist, neben Chlorbaryum, der ganze Eisengehalt und der Rest des Mangans enthalten. Titanit wird durch gelindes Glühen mit saurem schwefels. Ammoniak zerlegt.

8. [**Tantal**, Ta = 182; **Niob**, Nb = 95.] — Finden sich als tantals. oder niobs. Salze in den Tantaliten, Yttrotantaliten und Columbiten. — Zur Darstellung der Tantalsäure, Ta_2O_5, und Niobsäure, Nb_2O_5, schmilzt man die genannten Mineralien fein gepulvert mit dem 6fachen Gewichte sauren schwefels. Kalis bis zur völligen Lösung. Bei Behandlung mit heissem Wasser bleiben die Säuren zurück; mit Ammoniak und Schwefelammonium wird ihnen Zinn und Wolfram, mit Salzsäure Eisen entzogen. Zweckmässiger werden sie zur Reinigung mit 3 Th. kohlens. Kali und Schwefel geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, mit Schwefelammonium und zuletzt mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Der finnländische Tantalit liefert so Tantalsäure; Columbit von Grönland (spec. Gewicht 5,36) reine Niobsäure; Columbit von Connecticut (spec. Gewicht 5,85) Niobsäure und etwa 10 pC. Tantalsäure; Columbit von Bodenmais (spec. Gewicht 6,06) ungefähr 45 pC. Niobsäure und 35 pC. Tantalsäure (dieses Gemenge beider Säuren war bisher als eigenthümliche Säure betrachtet und zuerst Pelopsäure, später Niobsäure genannt worden); dem steigenden spec. Gewicht scheint bei den Columbiten immer ein grösserer Gehalt an Tantalsäure zu entsprechen. Zur Trennung und Reindarstellung der

beiden Säuren ist das Gemenge in wässriger Flusssäure zu lösen und nach Zusatz von Fluorkalium zu verdampfen, wobei sich zuerst schwerlösliches Fluortantalkalium ($TaFl_5$, 2KFl), später das leichter lösliche Nioboxyfluorkalium ($NbOFl_3$, 2KFl + H_2O) abscheidet. Aus den durch Umkrystallisiren gereinigten Salzen können die Säuren entweder durch Fällen mittelst Ammoniak oder besser durch Verdampfen mit Schwefelsäure, Glühen und Auslaugen erhalten werden. Sie sind farblos und unschmelzbar; mit schmelzenden Alkalihydraten vereinigen sie sich zu löslichen Salzen; durch Säuren werden sie aus der Lösung als weisse, nicht in Wasser und nur wenig in Säuren lösliche Hydroxyde gefällt. Die sauren Lösungen nehmen durch Zink eine blaue, bei Niobsäure zuletzt eine braune Farbe an. — Glüht man die Säuren mit Kohle gemengt in trocknem Chlorgas, so erhält man aus Tantalsäure gelbes krystallinisch sublimirendes Tantalchlorid, $TaCl_5$, aus reiner Niobsäure gelbes krystallinisch sublimirendes Niobchlorid, $NbCl_5$, und weisses schwerflüchtiges unschmelzbares Nioboxychlorid, $NbOCl_3$. Aus dem Säuregemische, wie es der Columbit von Bodenmais liefert, wird selbstverständlich neben Nioboxychlorid ein gelbes Gemenge von Tantal- und Niobchlorid erhalten. — Titan, Tantal und Niobium sind besonders durch die Färbungen ihrer niederen (im reinen Zustande wenig bekannten) Oxyde charakterisirt; die Säuren sind daher durch Reductionsmittel (Zink und Salzsäure) von mehreren, in einigen Beziehungen ähnlichen Erden zu unter-

scheiden. Von der Kieselsäure weichen sie durch ihre Nichtflüchtigkeit beim Verdampfen mit Flusssäure ab, von der Wolframsäure durch ihr Verhalten zu alkalischen Schwefelmetallen. Titansäure wird an der Löslichkeit der mit saurem schwefels. Kali erhaltenen Schmelze in Wasser und der Fällbarkeit dieser verdünnten, nicht zu sauren Lösung in der Siedehitze, an der Lilafärbung der sauren Lösung durch Zink und dem Löthrohrverhalten erkannt. Tantalsäure und Niobsäure werden durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali nur in Salzsäure, nicht in Wasser löslich. Tantalsäure ertheilt der Phosphorsalzperle in der inneren Flamme keine, Niobsäure eine blaue bis braune Färbung. Bei gleichzeitigem Vorkommen dieser beiden Säuren sind sie zur sicheren Unterscheidung in die Fluorkaliumdoppelsalze zu verwandeln.

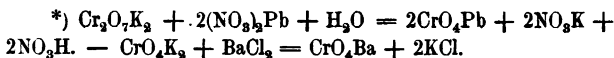
9. **Chrom**, Cr = 52. — Findet sich als Chromeisenstein, Cr_2O_3,FeO, seltener als Rothbleierz, CrO_4Pb, sowie in kleiner Menge in manchen Gesteinen und gefärbten Mineralien. — Das metallische Chrom ist ein graues, krystallinisches, kaum schmelzbares, beim Glühen an der Luft nur langsam sich oxydirendes Pulver; es löst sich unter Wasserstoffentwickelung in Salzsäure, aber nicht in Salpetersäure.

Das *Chromoxyd*, Cr_2O_3, ist ein grünes, unschmelzbares, in Wasser und nach dem Glühen auch in Säuren unlösliches Pulver. Die Chromoxydsalze sind grün oder violett, im durchfallenden Licht roth, theils in Wasser, theils nur in Säuren löslich. *Ammoniak* erzeugt in den Lösungen einen blaugrauen oder grün-

grauen Niederschlag von Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat), $Cr_2(OH)_6$, in überschüssigem Ammoniak in der Kälte in geringer Menge mit röthlicher Farbe löslich; *ätzende Alkalien* fällen bläulich-grünes (alkalihaltiges) Chromhydroxyd, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht mit grüner Farbe löst, beim längeren Kochen der Lösung unter Entfärbung der Flüssigkeit aber wieder abscheidet. *Schwefelammonium* sowie *kohlens. Alkalien* bewirken ebenfalls eine Fällung von Hydroxyd oder von basischem Salz. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesia-, Zink- oder Bleisalzen enthält der Niederschlag der Alkalien eine der Formel MO,Cr_2O_3 entsprechende, in Alkali unlösliche Verbindung. — Kocht man die grüne Lösung des Chromoxyds in ätzenden Alkali mit etwas Bleisuperoxyd, so färbt sie sich unter Bildung von Chromsäure gelb und das Filtrat scheidet beim Ansäuern mit Essigsäure gelbes chroms. Blei ab. — Vor dem Löthrohr ertheilt das Chromoxyd der Phosphorsalz- und Boraxperle eine smaragdgrüne Farbe. — Das in Säuren unlösliche Chromoxyd wird durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali löslich; durch Glühen mit einer Mischung von kohlens. und salpeters. Alkali wird es in lösliches chroms. Alkali verwandelt. Dieses Verhalten benutzt man zur Aufsuchung des Chromoxyds in unlöslichen Verbindungen, sowie zu seiner Trennung von Oxyden, die, wie Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, sich hierbei nicht höher oxydiren und in der alkalischen Flüssigkeit ungelöst bleiben. Eine völlige Aufschliessung des Chromeisensteins erreicht man durch längeres

Schmelzen des sehr fein gepulverten Minerals mit 4 Th. sauren schwefels. Kalis und nochmaliges Glühen der erkalteten Masse mit einer Mischung von kohlens. und salpeters. Alkali. —

Die nur als Anhydrid bekannte *Chromsäure*, CrO_3, bildet scharlachrothe, zerfliessliche, schon beim Erhitzen über den Schmelzpunct in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallende Krystalle. Die Salze sind roth, wie das saure Kaliumsalz, $Cr_2O_7K_2$, oder gelb, wie das neutrale Kaliumsalz CrO_4K_2; die Alkalisalze sind, wie auch das Strontian-, Kalk- und Magnesiasalz in Wasser löslich, fast alle übrigen chroms. Salze sind schwer löslich oder unlöslich. *Chlorbaryum* fällt aus löslichen chroms. Salzen hellgelben chroms. Baryt, CrO_4Ba; *Bleisalze* fällen citrongelbes chroms. Blei, CrO_4Pb *); *Wismuthsalze* gelbes chroms. Wismuth; *salpeters. Silber* purpurrothes chroms. Silber, CrO_4Ag_2; *salpeters. Quecksilberoxydul* ziegelrothes basisches Salz; alle diese Niederschläge sind in Salpetersäure, das chroms. Blei auch in Kali löslich; das chroms. Quecksilber hinterlässt beim Glühen Chromoxyd. — Die empfindlichste Reaction zur Nachweisung der Chromsäure beruht auf ihrem Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd. Man übergiesst etwa 6—8 C.C. einer verd. sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd **) in einer Probirröhre mit einer Schicht Aether und fügt die zu

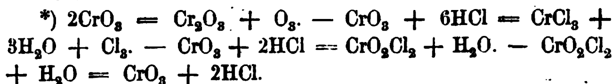

*) $Cr_2O_7K_2 + 2(NO_3)_2Pb + H_2O = 2CrO_4Pb + 2NO_3K + 2NO_3H$. — $CrO_4K_2 + BaCl_2 = CrO_4Ba + 2KCl$.

**) Eine für diesen Zweck geeignete haltbare Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bereitet man durch Zerreiben eines erbsen-

prüfende Lösung, die das Chrom als Chromsäure enthalten muss, in kleinen Portionen unter gelindem Umschütteln zu; bei Anwesenheit der kleinsten Menge Chromsäure färbt sich die Aetherschicht deutlich blau. Bei Anwesenheit von Vanadinsäure ist diese Reaction weniger empfindlich. — Erhitzt man ein chroms. Salz mit einem Ueberschuss von conc. Schwefelsäure, so entwickelt sich, unter Bildung von schwefels. Chromoxyd, Sauerstoff; mit conc. Salzsäure entwickeln sie Chlor, mit einem Gemisch von Kochsalz und conc. Schwefelsäure dagegen rothe Dämpfe mit Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2, welches in Berührung von einem Alkali oder mit Wasser sogleich in Chromsäure und Salzsäure zerfällt.*) — Durch Reductionsmittel, wie durch Wasserstoff im Entstehungszustand, durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, Oxalsäure, Weinsäure, Alkohl, Zucker u. s. w. wird die Chromsäure der chroms. Salze in angesäuerter Lösung in Chromoxyd übergeführt, indem die ursprünglich rothbraune Lösung sich nach und nach grün färbt. Schwefelwasserstoff scheidet hierbei, (unter theilweiser Bildung von Schwefelsäure) Schwefel ab; schweflige Säure verwandelt sich in Schwefelsäure, die Oxalsäure in Kohlensäure, der Alkohol in Aldehyd

---

grossen Stückchens Baryumsuperoxyd mit wenig (mit 5 Th. Wasser verdünnter) Salzsäure oder Schwefelsäure und Zusatz von 150 C.C. Wasser.



*) $2CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3$. — $CrO_3 + 6HCl = CrCl_3 + 3H_2O + Cl_3$. — $CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$. — $CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl$.

und Essigsäure*). Auch beim Erhitzen der trockenen chroms. Salze mit Salmiak, Kohle, Schwefel oder Schwefelalkalimetallen wird die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reducirt. — Unlösliche chroms. Salze lassen sich durch Glühen mit einem Gemenge von kohlens. und salpeters. Alkali oder auch durch Digestion mit einem Gemisch von rauchender Salzsäure und Alkohol zerlegen. — Vor dem Löthrohr verhalten sich die chroms. Salze wie die Chromoxydverbindungen.

10. [**Vanadium**, Vd = 51,3.] — Findet sich spurweise neben Chrom in einigen Gesteinen, im Uranpecherz, in manchen Eisen- und Kupfererzen, Roheisen und Schlacken; als vanadins. Blei in Vanadinit, als vanadins. Kupfer im Volborthit. — Die *Vanadinsäure*, Vd_2O_5, ist in analytischer Beziehung die wichtigste Vanadiumverbindung. Sie bildet eine gelb- oder röthlichbraune, in der Rothglühhitze schmelzbare und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die nur wenig in Wasser, aber leicht in Säuren oder Alkalien löslich ist. Die vanadins. Alkalien sind löslich in reinem Wasser, aber schwer löslich bei Gegenwart anderer Alkalisalze; vanadins. Baryt ist unlöslich. Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure wird die Vanadinsäure in angesäuerter Lösung zu Vanadindioxyd, VO_2, reducirt, das mit blauer Farbe gelöst

*) $2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + S_3$ oder $Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 + 3H_2S = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 7H_2O + S_3$. — $2CrO_3 + 3SO_3H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + 3H_2O$. — $Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 + 3C_2H_2O_4 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 7H_2O + 6CO_2$.

bleibt; Schwefelammonium erzeugt einen braunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit brauner, in farblosem Schwefelammonium oder Schwefelkalium mit intensiv kirschrother Farbe löst (sehr charakteristische aber vergängliche Reaction). Ferrocyankalium erzeugt einen gelben, an der Luft grün werdenden Niederschlag; Gallustinctur fällt die neutralen vanadins. Salze, sowie auch die Salze der niedrigeren Oxyde schwarzblau. — Die angesäuerte Lösung eines vanadins. Alkali's färbt sich beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd haltendem Aether roth. — Beim Glühen von Vanadinsäure im Wasserstoffstrom entsteht Vanadinsesquioxyd, Vd_2O_3, als schwarzes in Säuren unlösliches Pulver. Dasselbe Oxyd bildet sich als lösliches Salz durch Reduction einer Lösung von Vanadinsäure oder von Vanadindioxyd in verd. Schwefelsäure mittelst Magnesium. Die neutralen Lösungen sind braun, die sauren grün gefärbt. Alle niedrigeren Oxyde des Vanadins werden in saurer Lösung durch Uebermangansäure zu Vanadinsäure oxydirt und verhalten sich gegen Schwefelammonium wie diese. — In Borax und Phosphorsalz lösen sich die Oxyde des Vanadiums in der äusseren Flamme mit gelber, in der inneren mit brauner, beim Erkalten chromgrüner Farbe auf, die in der Oxydationsflamme wieder gelb wird oder fast ganz verschwindet. — Zur Aufsuchung des Vanadins (in Eisensteinen) schmilzt man das gepulverte Erz eine Stunde lang mit $^1/_3$ Salpeter in der Rothglühhitze, kocht nach dem Erkalten mit wenig Wasser aus, versetzt das gelbe (vanadins., chroms., phosphors.,

salpetrigs., kiesels. Kali und Thonerde enthaltende) Filtrat mit Salpetersäure, so dass es noch schwach alkalisch bleibt, filtrirt Thonerde und Kieselsäure ab, und fällt mit überschüssigem Chlorbaryum. Den ausgewaschenen (aus vanadin-, chrom- und phosphors. Baryt bestehenden) Niederschlag kocht man noch feucht mit verd. Schwefelsäure, concentrirt das rothgelbe Filtrat nach dem Sättigen mit Ammoniak durch Verdampfen und stellt ein Stück Salmiak hinein, wo sich nach und nach ein weisses oder gelbes Krystallpulver von vanadins. Ammoniak abscheidet, das durch wiederholtes Umkrystallisiren von einem gewöhnlich vorhandenen Phosphorsäuregehalt befreit werden kann. — Oder man reducirt die obige gelbe Lösung mit schwefliger Säure, neutralisirt mit Ammoniak und digerirt die gefällten Oxyde wiederholt mit einer conc. Lösung von mehrfach Schwefelammonium (bis diese sich nicht mehr dunkler färbt), wo sich das Vanadin als Schwefelmetall löst, welches durch verd. Schwefelsäure abgeschieden wird; durch Schmelzen mit Salpeter wird es in vanadins. Alkali verwandelt.

IV. Gruppe: *Metalle, welche aus ihrer mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar sind, aber aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden.*

Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Eisen, Uran [Indium und Thallium].

Die dieser Gruppe angehörenden Metalle lösen sich mehr oder minder leicht in verd. Mineralsäuren unter Entwickelung von Wasserstoff; ihre Schwefelmetalle sind in Wasser unlöslich, aber mehr oder minder leicht löslich in verd. Mineralsäuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff*). In der mit einer Mineralsäure angesäuerten Lösung entsteht desshalb durch Schwefelwasserstoff gar keine Fällung; neutrale wässerige Lösungen werden nur theilweise gefällt, da die freiwerdende Säure), wenn sie eine Mineralsäure ist) die weitere Bildung des Schwefelmetalls verhindert; Schwefelammonium scheidet dagegen die ganze Menge des Metalls als Schwefelmetall ab, sofern die Säure des Salzes durch das Ammoniak des Schwefelammoniums neutralisirt wird**). — Die Salze dieser Metalle,

---

*) z. B.: $M + SO_4H_2 = SO_4M + H_2$. — $MS + SO_4H_2 = SO_4M + H_2S$. – Schwefelnickel und Schwefelkobalt werden von verd. Salzsäure und Essigsäure nur schwierig gelöst; Schwefelzink, Schwefelindium und Schwefelthallium sind in Essigsäure unlöslich.

**) $SO_4M + H_2S = MS + SO_4H_2$. — $SO_4M + (NH_4)_2S = SO_4(NH_4)_2 + MS$.

welche dem Oxyd MO (oder dem Chlorür MCl_2) entsprechen, verhalten sich zu Salmiak und Ammoniak wie die Magnesiasalze; sie bilden mit Ammoniaksalzen Doppelverbindungen, aus welchen das Oxyd MO durch Ammoniak nicht gefällt wird; die dem Oxyd M_2O_3 entsprechenden Salze verhalten sich den Thonerde- und Chromoxydsalzen analog; aus ihren Lösungen wird das Oxyd M_2O_3 als Hydroxyd auch bei Gegenwart von Salmiak vollsändig ausgefällt. Bei Gegenwart von Weinsäure oder andern nichtflüchtigen organischen Substanzen werden die meisten Monoxyde und Sesquioxyde dieser Gruppe durch ätzende und kohlens. Alkalien nicht oder nur unvollständig gefällt; die Fällung durch Schwefelammonium ist unter denselben Umständen immer vollständig. Die Oxyde von der Formel MO werden aus ihren neutralen Salzlösungen weder durch kalte Digestion mit kohlens. Baryt oder kohlens. Kalk, noch durch Erhitzen ihrer mit essigs. Natron versetzten Lösung gefällt. Die Oxyde von der Formel M_2O_3 werden unter diesen Umständen gefällt. Das bis jetzt nur unvollständig bekannte Indiumoxyd verhält sich in seinen Salzen gegen Ammoniak und kohlens. Baryt wie die Sesquioxyde. Die Oxyde des Thalliums gehören nur nach ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Löslichkeit des Metalls in verd. Säuren, nicht aber nach den meisten übrigen Eigenschaften dieser Gruppe an.

1. **Nickel**, Ni = 59. — Findet sich, fast stets von Kobalt begleitet, in Verbindung mit Arsen als Kupfernickel, NiAs, und Arseniknickel, $NiAs_2$, mit

Schwefel als Haarkies, NiS, mit Schwefel und Arsen als Nickelglanz, NiAsS, mit Schwefel und Antimon als Nickelantimonglanz, NiSbS; in geringer Menge im Meteoreisen, im Olivin und Braunstein. — Das Nickelmetall ist gelblichweiss, magnetisch, dehnbar, sehr schwer schmelzbar, leicht in verd. Salpetersäure, aber nur langsam in verd. Salzsäure und Schwefelsäure löslich. — Die (sämmtlich dem Oxydul, NiO, entsprechenden) Nickelsalze sind wasserfrei gelb, wasserhaltig oder in Lösung grün; sie röthen Lakmus und werden durch Glühen zersetzt. Die neutralen (keine freie Säure enthaltenden) Salze werden durch *Schwefelwasserstoff* nur *theilweise*, mit Salzsäure versetzte *gar nicht* und *essigs. Nickeloxydul* oder ein mit essigs. Natron versetztes Nickelsalz *vollständig* gefällt, wenn man die Flüssigkeit erwärmt und nicht zu viel freie Essigsäure zugegen ist. Das niederfallende schwarze Schwefelnickel, NiS, ist in verd. Salzsäure und in Essigsäure sehr schwer löslich, in Salpetersäure und Salpetersalzsäure leicht löslich. *Schwefelammonium* fällt ebenfalls Schwefelnickel, von welchem sich im überschüssigen Schwefelammonium nur eine sehr geringe Menge mit brauner Farbe löst. (Die braune Farbe der von einem Niederschlage durch Schwefelammonium ablaufenden Flüssigkeit deutet desshalb auf Nickel.) — *Kali* fällt apfelgrünes Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, im Ueberschuss unlöslich, löslich in Ammoniaksalzen. Saure oder mit Salmiak versetzte Nickelsalze werden durch *Ammoniak* gar nicht gefällt, neutrale nur theilweise; der Niederschlag ist im über-

schüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich; Kali schlägt aus dieser ammoniakalischen Lösung allmählig Nickelhydroxyd nieder. *Kohlens. Alkalien* fällen basisch kohlens. Salz; der Niederschlag durch kohlens. Ammoniak löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. *Salpetrigs. Kali* erzeugt nur in sehr conc. Nickellösungen einen braunrothen, auf Zusatz von Wasser löslichen Niederschlag von salpetrigs. Nickeloxydulkali, $(NO_2)_2Ni + 4NO_2K$, bei Gegenwart von Baryt-, Strontian- oder Kalksalzen fällt dasselbe Reagens auch aus verdünnteren Lösungen den grössten Theil des Nickels als gelbe krystallinische Salze, $(NO_2)_6NiMK_2$ ($M = Ba$, Sr oder Ca), die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leicht und unter Zersetzung mit grüner Farbe lösen. *Phosphors.* und *arsens. Natron* fällen grünweisses phosphors. oder arsens. Nickeloxydul. *Oxalsäure* fällt allmählig fast alles Nickel als oxals. Salz, welches sich aus seiner in einem offenen Gefäss stehenden Auflösung in Ammoniak früher abscheidet, als oxals. Kobaltoxydul. (Unvollständige Trennung von Kobalt.) *Blausäure* fällt aus essigs. Nickeloxydul (oder aus einem mit essigs. Natron versetzten Nickelsalz) alles Nickel als Cyannickel, $NiCy_2$; *Cyankalium* erzeugt denselben Niederschlag, im Ueberschuss des Cyankaliums leicht löslich. Die Lösung enthält Cyannickelkalium, $NiCy_2,2KCy$, aus welchem verd. Schwefel- oder Salzsäure (unter Entwickelung von Blausäure) wieder Cyannickel abscheiden, welches nur in der Siedehitze durch überschüssige Säure zu einem löslichen Nickelsalze zerlegt wird. *Ferrocyankalium* gibt einen

grünweissen, *Ferridcyankalium* einen gelbgrünen Niederschlag. — Versetzt man die Lösung des Cyannickelkaliums mit einer alkalischen Lösung von unterchlorigs. Natron, so scheidet sich beim Erhitzen schwarzbraunes Nickelsequioxyd (Nickelsuperoxyd) Ni_2O_3, als Hydroxyd ab; dasselbe entsteht auch beim Behandeln von in Wasser (besser in wässerigem Alkali) vertheiltem Nickelhydroxydul oder einer alkalischen Lösung von Cyannickel mit Chlor. Freie Säuren (selbst Essigsäure) verhindern seine Bildung; mit Salzsäure setzt es sich leicht in Nickelchlorür, $NiCl_2$, und Chlor um. (Trennung des Nickels von Kobalt.)

Die Nickelsalze werden, mit Soda auf der Kohle oder am Kohlenstäbchen (vergl. Schema II) geglüht, leicht zu einem magnetischen ductilen Metallpulver reducirt. Sammelt man dasselbe nach dem Abschlämmen der fremden Substanzen im Achatmörser mittelst eines magnetischen Messers und löst es auf eisenfreiem Filtrirpapier unter gelindem Erwärmen in einem oder mehreren Tropfen Salpetersäure, so entsteht ein grüner Fleck, der sich nach dem Betropfen mit Natronlauge, Einhängen in Bromdampf und abermaliges Betropfen mit Natron durch Bildung von Nickelsuperoxyd schwärzt. Mit Borax liefern die Nickelsalze ein hyacinthfarbiges, in der Kälte blassgelbes, bei grösserer Menge ein dunkelgelbbraunes Glas, das in der inneren Flamme von reducirtem Metall grau und undurchsichtig wird; Zusatz von Salpeter oder anderen Kalisalzen verändert die braune Farbe in der äusseren Flamme in eine bläuliche oder dunkelpurpurfarbige.

Mit Phosphorsalz entsteht in der äusseren und inneren Flamme ein dunkelgelbes, beim Erkalten fast farbloses Glas. (Zu diesen Proben kann der mit dem reducirten Metall erhaltene Superoxydfleck, nach dem Abwaschen des Natrons, verwendet werden.) — Natürliche oder im Handel vorkommende Verbindungen des Nickels mit Arsen (Kupfernickel, Arsennickel, Nickel- oder Kobaltspeise) schmilzt man zur Analyse (oder Darstellung von Metall) entweder mit dem 6fachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen Salpeter und kohlens. Natron (oder auch mit dem 3fachen Gewicht Schwefel und kohlens. Alkali), zieht das gebildete arsens. Alkali (oder Schwefelarsenkalium) mit Wasser aus und bringt die zurückbleibenden Oxyde mit Salzsäure (oder die Schwefelmetalle mit Salzsäure unter allmähligem Zusatz von Salpetersäure) in Auflösung. Neutralisirt man die Lösung vorsichtig und beinahe mit kohlens. Natron, indem man zuletzt noch etwas essigs. Natron zufügt, und erhitzt zum Sieden, so fällt alles Eisenoxyd heraus; aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat entfernt man mit Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle (Kupfer und Wismuth), filtrirt, erwärmt zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, und fällt Nickel und Kobalt mit kohlens. Natron. Sie werden, wie bei Kobalt angegeben, getrennt. — Oder man löst die Nickelverbindungen in conc. Salzsäure, unter allmähligem Zusatz von Salpetersäure, erhitzt zum Sieden, neutralisirt beinahe mit kohlens. Natron, unter Zusatz von essigs. Natron und (wenn der Niederschlag nicht röthlichbraun ist) auch von

Eisenchlorid, kocht einige Zeit und filtrirt von dem basisch arsens. Eisenoxyd ab; die arsen- und eisenfreie Flüssigkeit wird dann wie oben behandelt. — Zur Gewinnung von reinem Nickel fällt man zweckmässig die (neben Eisenoxyd) nur Kobalt und Nickel haltende Auflösung mit saurem oxals. Kali und überlässt die ammoniakalische Auflösung des ausgewaschenen Niederschlags der Verdunstung, wo alles Nickel als oxals. Salz sich abscheidet, während das Kobalt mit rother Farbe gelöst bleibt. Das oxals. Nickel liefert durch Glühen bei Luftabschluss reines Metall.

2. **Kobalt**, Co = 59. — Findet sich als Speiskobalt, $CoAs_2$, Glanzkobalt, CoAsS, Kobaltkies, Co_3S_4, Kobaltblüthe, $(AsO_4)_2Co_3 + 8H_2O$, in geringer Menge im Meteoreisen, Braunstein und ist fast steter Begleiter des Nickels und Eisens. — Röthlichweiss, magnetisch, dehnbar, äusserst schwer schmelzbar und gegen Lösungsmittel wie das Nickel sich verhaltend. — Die dem Oxydul, CoO, entsprechenden Kobaltsalze sind im wasserleeren Zustande sowie in conc., freie Säure haltender Lösung gewöhnlich blau, die wässrigen Lösungen sind carmoisinroth. Gegen *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* verhalten sie sich wie die Nickelsalze; das gefällte schwarze Schwefelkobalt, CoS, ist in Schwefelammonium ganz unlöslich; einmal gebildet ist es sehr schwer löslich in verd. Salz- und Schwefelsäure, sowie in Essigsäure. Eine mit essigs. Natron versetzte Auflösung eines Kobaltsalzes wird, in der Wärme, durch Schwefelwasserstoff leichter vollständig gefällt, als eine solche von Nickel-

salzen. (Trennung des Kobalts und Nickels vom Mangan.) *Ammoniak* bewirkt in sauren oder ammoniaksalzhaltigen Kobaltsalzen nur eine rothe, bald in braun übergehende Färbung; aus dieser Lösung wird bei Luftabschluss durch Kali kein Kobalthydroxydul gefällt. *Aetzkali* fällt alles Kobalt als blaues basisches Salz, das bei Luftabschluss (rasch beim Erhitzen) in rosenrothes Hydroxydul, $Co(OH)_2$, bei Luftzutritt in olivengrünes Oxyduloxyd übergeht. *Kohlens. Alkalien fällen* pfirsichblüthrothes basisch kohlens. Kobalt, das sich in überschüssigem kohlens. Natron und Kali nur sehr wenig auflöst. *Phosphors.* und *arsens. Alkalien* geben ebenfalls pfirsichblüthrothe, leicht in Säuren lösliche Niederschläge. *Oxalsäure* fällt nach und nach blass rosenrothes oxals. Kobalt, löslich in Ammoniak. *Ferrocyankalium* erzeugt einen grünen, *Ferridcyankalium* einen braunrothen Niederschlag. — Setzt man zu der Lösung eines neutralen Kobaltsalzes *salpetrigs. Kali* im Ueberschuss und dann Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure, so wird fast alles Kobalt als gelbes krystallinisches, wasserhaltiges salpetrigs. Kobaltoxydkali, $(NO_2)_3Co + 3NO_2K$, gefällt. Der Niederschlag ist schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Kalisalzen und in 80procentigem Weingeist (er wird am besten zuerst mit essigs. Kali, dann mit Weingeist ausgewaschen), löslich in heisser Salpeter- und Salzsäure, zersetzbar durch Natronlauge. — Nickelsalze geben nur unter besondern Umständen eine ähnliche Fällung (vergl. S. 54). — *Cyankalium* (aus essigs. Kobaltoxydul auch Blausäure) fällt hell-

braunes, wasserhaltiges Kobaltcyanür, $CoCy_2$, das sich in überschüssigem Cyankalium, auch in Ammoniak und Salmiak leicht wieder löst; in Wasser und verd. Säuren ist es dagegen unlöslich. Enthielt die Lösung des Kobaltsalzes freie Säure (so dass auf den Zusatz des Cyankaliums Blausäure frei wird) und erwärmt man die Lösung des anfangs gefällten Kobaltcyanürs im überschüssigen Cyankalium einige Zeit, so entsteht durch verd. Schwefel- oder Salzsäure in dieser Lösung kein Niederschlag mehr, sofern alles Kobalt jetzt in Kaliumkobaltcyanid, $CoCy_3, 3KCy$, übergegangen ist, welches durch verd. Säuren nicht zerlegt wird. Enthält die Lösung des Kobaltsalzes zugleich Nickel, so entsteht auf Zusatz von Salzsäure (zu der Lösung der Cyanverbindung in Cyankalium) in jedem Fall ein grünlicher Niederschlag, der immer alles Nickel enthält, aber nur dann alles Kobalt, wenn auf 2 At. Kobalt wenigstens 3 At. Nickel vorhanden sind; er besteht in diesem Falle blos aus Nickelkobaltcyanid, $2CoCy_3 + 3NiCy_2$, bei einem grösseren Nickelgehalt ist ihm Nickelcyanür, $NiCy_2$, beigemengt, das durch längeres Kochen mit Salzsäure in Blausäure und lösliches Nickelchlorür zerfällt. Ist das Kobalt dagegen in einem grösseren Verhältniss zugegen, so besteht der Niederschlag ebenfalls nur aus Nickelkobaltcyanid und es bleibt noch Kobalt als Kaliumkobaltcyanid in Auflösung. Der Niederschlag von Nickelkobaltcyanid wird (nach der Zersetzung alles vorhandenen Cyankaliums und Cyannickels durch Kochen mit Salzsäure) durch ätzendes Kali in niederfallendes Nickeloxydul

und in Kaliumkobaltcyanid zerlegt. — Eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Kaliumkobaltcyanür nimmt beim Schütteln mit Luft, in Folge der Bildung von Kobalthydroxyd, eine charakteristische braunrothe Färbung an und enthält alsdann Kaliumkobaltcyanid. — Auch salpetrige Säure (salpetrigs. Kali unter Zusatz von Essigsäure) erzeugt in den Lösungen des Kaliumkobaltcyanürs eine, wahrscheinlich auf der Bildung von Nitrocyankobaltkalium beruhende blutrothe Färbung. Kaliumnickelcyanür gibt diese beiden Reactionen nicht.

Die Nachweisung des Nickels neben Kobalt geschieht hiernach in folgender Weise: Die Lösung, die nur diese beiden Metalle enthalten darf (die also eisen- und manganfrei ist), wird schwach mit Salzsäure angesäuert, mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und zum Sieden erhitzt; erfolgt nun auf Zusatz von verd. Salz- oder Schwefelsäure ein Niederschlag, so war Nickel vorhanden. Eine das Kobalt als Kaliumkobaltcyanid enthaltende Lösung bleibt, mit Alkali versetzt und kalt mit Chlor übersättigt oder mit Bromwasser erwärmt, klar; ein selbst geringer Nickelgehalt erzeugt eine tintenschwarze Flüssigkeit. — Zur völligen (quantitativen) Trennung der beiden Metalle fällt man ihre Lösung in Säuren in der Hitze mit wenig überschüssiger Aetznatronlauge, löst die ausgewaschenen Hydroxyde noch feucht in (cyansäurefreiem) Cyankalium (oder Blausäure und Kalilauge) in der Wärme, erhitzt zur Vertreibung des Blausäure-Ueberschusses und vermischt noch warm mit geschlämmtem Quecksilberoxyd; alles Nickel fällt (durch Zerlegung des

Kaliumnickelcyanürs) theils als Oxyd, theils als Cyanür nieder; nach dem Glühen des ausgewaschenen Niederschlags bleibt Nickeloxydul. Das in Lösung gebliebene Kobalt fällt man, nach genauer Neutralisation mittelst Salpetersäure, durch möglichst neutrales salpeters. Quecksilberoxydul aus und reducirt den ausgewaschenen und geglühten Niederschlag mittelst Wasserstoffgas. — Oder man fällt, bei Anwesenheit von viel Nickel und wenig Kobalt, das letztere aus der ammoniaksalzfreien und mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Chlormetalle mittelst salpetrigs. Kali als salpetrigs. Kobaltoxydkali; bei wenig Nickel und viel Kobalt scheidet man zweckmässiger das Nickel als Nickelsuperoxyd ab, indem man die mit überschüssigem Cyankalium und freiem Kali versetzte Lösung der Chlormetalle mit Bromwasser erwärmt. — Eine mit viel freier Salzsäure vermischte und gehörig verd. Auflösung von Kobaltchlorür wird bei langem Hineinleiten von Chlor vollständig in Superchlorid verwandelt, aus welchem kohlens. Baryt in der Kälte alles Kobalt als Superoxyd, Co_2O_3, ausfällt. Da Nickelchlorür unter diesen Umständen nicht verändert wird, so dient dieses Verhalten ebenfalls zur völligen Trennung beider Metalle. — Natürliche Kobaltverbindungen oder kobalthaltige Hüttenproducte werden vom Arsen und Eisen in derselben Weise getrennt, wie S. 56 beim Nickel angegeben ist. — Vor dem Löthrohr lösen sich alle Kobaltverbindungen in Borax und Phosphorsalz in der inneren und äusseren Flamme zu einem lichtblauen bis schwarzblauen Glase auf, dessen Farbe durch die

Gegenwart der meisten übrigen Metalloxyde nicht verdeckt wird. Gegen Soda verhalten sich die Kobaltsalze wie die des Nickels. — Das am Kohlenstäbchen reducirte, wie bei Nickel (S. 55) angegeben isolirte Metall gibt mit einem Tropfen Salpetersäure auf Filtrirpapier bei gelindem Erwärmen eine rothe Lösung, die sich auf Zusatz von conc. Salzsäure grün färbt und bei der Behandlung mit Kalilauge und Bromdampf braunschwarzes Kobaltsuperoxyd bildet. — Zur sicheren qualitativen Nachweisung des Kobalts benutzt man sein Verhalten vor dem Löthrohr und die Schwerlöslichkeit des Schwefelkobalts in verd. Salzsäure oder in Essigsäure. Die geringsten Spuren von Kobalt (oder auch Nickel) lassen sich in Eisenerzen, im Braunstein und anderen Mineralien mit Leichtigkeit auffinden, wenn man ihre salzs. Lösung zuerst (zur Entfernung dadurch fällbarer Metalle) mit Schwefelwasserstoff behandelt, alsdann Kali zusetzt, Schwefelwasserstoff einleitet, die Schwefelmetalle auf dem Filter mit verd. Salzsäure übergiesst, auswäscht und das ungelöste schwarze Schwefelkobalt oder Schwefelnickel mittelst des Löthrohrs auf Kobalt und seine Lösung mittelst Cyankalium in oben angegebener Weise auf Nickel prüft. Bei einem grossen Gehalt an Eisenoxyd entfernt man dieses zweckmässig vorher durch Kochen der mit kohlens. Natron beinahe neutralisirten und mit etwas essigs. Natron versetzten Lösung.

3. **Mangan**, Mn = 55. — Findet sich als Pyrolusit (Braunstein), MnO_2, Braunit, Mn_2O_3, Manganit, Mn_2O_3, H_2O, Hausmannit, Mn_3O_4, Manganspath, CO_3Mn,

und ist als Begleiter des Eisens in kleiner Menge sehr verbreitet. — Grauweisses, sprödes, sehr strengflüssiges Metall, welches sich an feuchter Luft sehr rasch oxydirt und in verd. Säuren unter Wasserstoffentwickelung löst. — Alle höheren Oxyde des Mangans gehen beim Erwärmen mit conc. Salzsäure unter Chlorentwickelung in das dem Manganoxydul, MnO, entsprechende Chlorür, $MnCl_2$, über; mit conc. Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie Sauerstoff unter Bildung von schwefels. Manganoxydul, SO_4Mn. Die *Manganoxydulsalze* sind blassroth oder farblos, meistens in Wasser, alle in Salzsäure löslich; die Lösungen nehmen an der Luft keinen Sauerstoff auf, auch nicht bei der Behandlung mit Salpetersäure.

Durch *Schwefelwasserstoff* werden die Manganoxydulsalze, selbst das essigs. Mangan, nicht gefällt; *Schwefelammonium* gibt einen fleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan, MnS, welches sich in Essigsäure leicht auflöst und an der Luft (unter Sauerstoffaufnahme) braunschwarz wird; bei kleinen Mengen von Mangan, und wenn das Reagens durch fünffach Schwefelammonium gelb gefärbt ist, entsteht der Niederschlag öfters erst nach und nach und setzt sich anfangs mit gelblich weisser, beim Stehen fleischroth werdender Farbe ab. *Aetzendes Kali* oder *Natron* fällen weisses Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$, unlöslich im Ueberschuss; an der Luft rasch braun werdend und dann nicht mehr völlig löslich in Salmiak; *Ammoniak* gibt in sauren oder ammoniaksalzhaltigen Mangansalzen anfangs gar keinen Nieder-

schlag; an der Luft trübt sich aber die Lösung und setzt (bei hinreichendem Ammoniak) alles Metall als braunes Hydroxyd ab. *Kohlens.*, *phosphors.*, *arsens.* und *oxals. Alkalien* geben weisse Niederschläge. — *Ferrocyankalium* fällt die Mangansalze weiss, *Ferridcyankalium* braungelb. Erhitzt man Bleisuperoxyd (oder Mennige) mit überschüssiger Salpetersäure und fügt eine Spur eines Mangansalzes (oder die auf Mangan zu prüfende salmiakfreie Flüssigkeit) hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv purpurrothe Färbung an, die nach dem Absetzen des überschüssigen Superoxyds leicht wahrnehmbar ist. Die Lösung zeigt das Absorptions-Spectrum der Uebermangansäure. (Empfindliche Probe auf Mangan.)

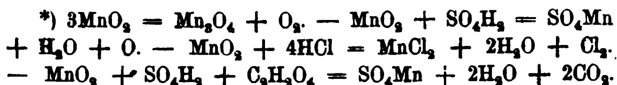
Das *Manganoxyd*, Mn_2O_3, sowie das ihm entsprechende Hydroxyd, $Mn_2(OH)_6$, sind braunschwarze Pulver, die sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung und Bildung von Manganchlorür lösen*). Die Lösung in kalter conc. Schwefelsäure ist kirschroth oder purpurroth und enthält, durch Reductionsmittel sowie durch Erhitzen für sich unter Entfärbung in Oxydulsalz übergehendes Manganoxydsalz.

Das *Mangansuperoxyd*, MnO_2, ist, als Braunstein, die wichtigste natürliche Manganverbindung. Meist krystallinische oder auch derbe dunkelgraue Masse, von ebenso gefärbtem Strich und Pulver. Entwickelt beim Glühen den dritten Theil, beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure die Hälfte seines Sauerstoffgehalts;

*) $Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$.

löst sich in conc. Salzsäure als Manganchlorür unter Entwickelung von Chlor; verd. Schwefelsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung; Oxalsäure wird durch die Hälfte des Sauerstoffgehalts in Kohlensäure verwandelt*). — Manganoxyd, Mangansuperoxyd, sowie kohlens. Manganoxydul verwandeln sich beim starken Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, welches zur quantitativen Bestimmung des Mangans dient. — Das Hydroxyd des Mangansuperoxyds scheidet sich als braunes Pulver ab, wenn die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit unterchlorigs. Natron versetzt wird.

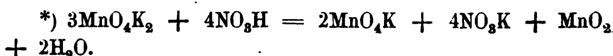
Eine der empfindlichsten Methoden zur Nachweisung des Mangans beruht auf der Bildung von mangans. Alkali, MnO_4K_2. Man schmilzt die zu prüfende Substanz auf dem Platinblech mit etwa dem dreifachen Gewicht kohlens. Natrons unter Zusatz von etwas Salpeter; eine blaugrüne Farbe der wieder erkalteten Masse deutet auf Mangan. Um mittelst dieses Verfahrens in eisenreichen Mineralien das Mangan nachzuweisen, erhitzt man die das Eisen als Oxyd enthaltende, mit kohlens. Natron nahezu neutralisirte und mit etwas essigs. Natron versetzte Lösung zum Sieden, filtrirt und fügt der mit Ammoniak übersättigten Lösung einige Tropfen Schwefelammonium zu. Der entstandene Niederschlag wird, wie angegeben,

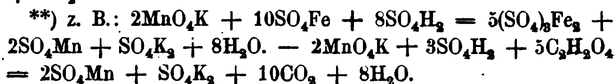

*) $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$. — $MnO_2 + SO_4H_2 = SO_4Mn + H_2O + O$. — $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$. — $MnO_2 + SO_4H_2 + C_2H_2O_4 = SO_4Mn + 2H_2O + 2CO_2$.

mit kohlens. Natron und Salpeter auf dem Platinblech geschmolzen. Ist die geschmolzene Masse braun, so hat man zu wenig Salpeter oder zu viel von der zu prüfenden Substanz genommen. Die grüne Lösung des mangans. Kalis wird durch Stehen an der Luft, durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von Salpetersäure roth, indem unter Abscheidung von Mangansuperoxyd übermangans. Kali, MnO_4K, entsteht*). — Das mit intensiv purpurrother Farbe in Wasser lösliche übermangans. Kali wird durch alle Reductionsmittel (Salzsäure, schweflige Säure, arsenige Säure, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydulsalze, Oxalsäure und überhaupt durch organische Materien) unter Bildung von Manganoxydulsalz entfärbt**). — Auf dieser leichten Reducirbarkeit und der Möglichkeit, an der durch einen kleinen Ueberschuss bedingten bleibenden rothen Färbung das Ende der Reaction sehr scharf zu erkennen, beruht die Anwendung des übermangans. Kalis in der volumetrischen Analyse, zur Bestimmung des Eisens und der Oxalsäure.

Mit *Borax* und *Phosphorsalz* geben alle Manganverbindungen in der äusseren Löthrohrflamme amethystrothe Gläser; mit Soda in der Oxydationsflamme blaugrüne Perlen. — Die kleinsten Spuren von Mangan

---


*) $3MnO_4K_2 + 4NO_3H = 2MnO_4K + 4NO_3K + MnO_2 + 2H_2O$.


**) z. B.: $2MnO_4K + 10SO_4Fe + 8SO_4H_2 = 5(SO_4)_3Fe_2 + 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 8H_2O$. — $2MnO_4K + 3SO_4H_2 + 5C_2H_2O_4 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 10CO_2 + 8H_2O$.

lassen sich auffinden, wenn man die Phosphorsalzperle mit der zu prüfenden Substanz im Oxydationsfeuer behandelt und noch heiss mit einem kleinen Salpeterkrystall in Berührung bringt; es entsteht unter Aufschäumen ein rosen- oder purpurfarbener Schwamm.

Vom *Kobalt* und *Nickel* trennt man das Mangan leicht mittelst Schwefelwasserstoff, indem man die, nicht zu viel freie Säure haltende Lösung mit essigs. Natron versetzt, erwärmt und Schwefelwasserstoff einleitet; erstere werden gefällt, letzteres bleibt gelöst. Oder man verwandelt die Oxyde durch Erhitzen in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle und behandelt diese mit kalter verd. Salzsäure, wo sich nur das Mangan auflöst. — Die in der Siedehitze durch Einfach Schwefelnatrium gefällten Schwefelverbindungen des Kobalts und Nickels sind in Salzsäure ganz unlöslich, während Mangan und Zink unter denselben Umständen leicht zersetzbare Schwefelmetalle bilden.

4. **Eisen**, Fe = 56. — Aeusserst verbreitet in allen drei Reichen; nur im Meteoreisen gediegen; als Oxyd oder Hydroxyd im Eisenglanz, Rotheisenstein, Magneteisenstein, Brauneisenstein u. s. w., als Schwefelmetall im Schwefelkies, Kupferkies, als Arsenmetall im Arsenikeisen, als kohlens. Salz im Spatheisenstein; es ist Bestandtheil vieler Silicate, der Pflanzenasche und des Bluts. — Das Eisen ist je nach seiner Reinheit silberweiss bis grau, spröde oder dehnbar, sehr strengflüssig, magnetisch. Es überzieht sich an feuchter kohlensäurehaltiger Luft mit Rost, verbrennt beim Er-

hitzen im Sauerstoff zu Oxyduloxyd, löst sich in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff (dem bei einem Kohlegehalt Kohlenwasserstoffe beigemengt sind), zu Oxydulsalz; in warmer Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd zu Oxydsalz. — Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen oder in conc. Lösung hellgrün oder blaugrün. An der Luft oxydiren sie sich allmählig unter Bildung von gelbem, basischem Oxydsalz, das sich aus neutraler Lösung abscheidet. In der Glühhitze verlieren sie die Säure, indem braunrothes Oxyd zurückbleibt. Durch Salpetersäure werden ihre Lösungen in der Siedhitze, durch Chlor, unterchlorige Säure oder chlors. Kali und Salzsäure schon ohne Anwendung von Wärme leicht und vollständig in Eisenoxydsalze übergeführt. Mit Salpetersäure entsteht anfangs eine dunkelbraune Färbung, sofern Stickoxyd im Rest des Oxydulsalzes gelöst bleibt; bei Zusatz von mehr Salpetersäure wird diese Verbindung unter Entwickelung von Stickoxyd zerlegt und die Flüssigkeit hat dann die Farbe der Eisenoxydsalze*). *Schwefelwasserstoff* fällt angesäuerte Eisenoxydulsalze gar nicht, essigs. Eisenoxydul nur theilweise; *Schwefelammonium* fällt sie vollständig als schwarzes wasserhaltiges Schwefeleisen, FeS, das im Ueberschuss des Fällungsmittels nur bei Gegenwart von viel kohlens.

*) Um hierbei die Abscheidung von basischem Oxydsalz zu vermeiden, muss man der Flüssigkeit halb so viel Säure zusetzen, als das neutrale Eisenoxydulsalz schon enthält.

Natron ein wenig löslich ist. An der Luft oxydirt sich das Schwefeleisen sehr schnell zu braunrothem basischen Eisenoxydsalz; mit luftfreiem, einige Tropfen Schwefelammonium enthaltenden Wasser lässt es sich ohne Zersetzung auswaschen; in Salzsäure ist es, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, leicht auflöslich, zu Eisenchlorür, $FeCl_2$. — *Aetzende Alkalien* geben in (oxydfreien) Lösungen von Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag von Eisenhydroxydul, $Fe(OH)_2$, der rasch schmutziggrün, zuletzt rothbraun wird; *kohlens.* und *phosphors. Alkalien* verhalten sich ähnlich. *Ferrocyankalium* erzeugt einen weissen, bei geringem Oxydgehalt bläulich weissen Niederschlag, $FeCy_2 + KCy$, der an der Luft oder durch Oxydationsmittel rasch blau wird. Die frisch gefällte Verbindung scheidet auf Zusatz von Kali Eisenhydroxydul, die blau gewordene Eisenhydroxyd ab. *Ferridcyankalium* gibt mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen schön blauen Niederschlag (Turnbull's Blau $= 3FeCy_2 + Fe_2Cy_6$). Diese Niederschläge sind in Salzsäure unlöslich; in alkalischen Flüssigkeiten entstehen sie nicht, da sie durch Alkalien zerlegt werden. *Oxalsäure* fällt gelbes pulveriges oxals. Eisenoxydul, im Ueberschuss unlöslich. *Gallustinktur* und Schwefelcyankalium bewirken in (oxydfreien) Eisenoxydulsalzen keine Veränderung. — Das *Eisenoxyd*, Fe_2O_3, ist ein rothbraunes, durch Glühen für sich unveränderliches Pulver und desshalb die Wägungsform für die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens. Die Salze des Eisenoxyds sind gelb bis rothbraun, in verdünnter, möglichst neutraler

oder mit essigs. Natron versetzter Lösung werden sie in der Siedhitze, unter Abscheidung des Eisenoxyds, völlig zersetzt; Phosphorsäure und Arsensäure werden hierbei mit ausgefällt. Durch Erwärmen mit *metallischem Eisen*, *Zink* oder mit *schwefliger Säure*, durch Einleiten von *Schwefelwasserstoff* werden sie zu Oxydulsalzen reducirt; in letzterem Falle unter Abscheidung von Schwefel, der die Flüssigkeit milchig trübt; auch unterchwefligsaures Natron bewirkt die Reduction, unter Bildung von Tetrathionsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur*). Gegen *Schwefelammonium* verhalten sie sich den Oxydulsalzen ähnlich; dem niederfallenden Schwefeleisen ist Schwefel beigemengt, der beim Auflösen in Salzsäure zurückbleibt. — *Aetzende* und *kohlens. Alkalien*, auch *Ammoniak* und *kohlens. Ammoniak* fällen sie vollständig als rothbraunes, alkalihaltiges Hydroxyd, $Fe_2(OH)_6 = Fe_2O_3, 3H_2O$, im Ueberschuss, auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen ganz unlöslich. Nicht flüchtige organische Verbindungen (Weinsäure, Zucker) verhindern diese Fällung, nicht aber die durch Schwefelammonium. *Kohlens. alkalische Erden* fällen schon in der Kälte das Oxyd vollständig aus (Trennung des Fe_2O_3 von FeO, MnO u. s. w.). *Phosphors. Natron* fällt weisses, in Essigsäure unlösliches phosphors. Eisenoxyd, PO_4Fe, in essigs. Eisen-

*) $Fe_2Cl_6 + Fe = 3FeCl_2$ oder $(SO_4)_3Fe_2 + Fe = 3SO_4Fe$. — $(SO_4)_3Fe_2 + SO_2 + 2H_2O = 2SO_4Fe + 2SO_4H_2$. — $Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$ oder $(SO_4)_3Fe_2 + H_2S = 2SO_4Fe + SO_4H_2 + S$. — $Fe_2Cl_6 + 3S_2O_3Na_2 = S_4O_6Fe + S_2O_3Fe + 6NaCl$.

oxyd, sowie in Ammoniak bei Ueberschuss an phosphors. Natron löslich. *Ferrocyankalium* erzeugt in Salzsäure unlösliches Eisencyanür-Cyanid (Berliner-Blau) = $3FeCy_2 + 2Fe_2Cy_6$ *), welches durch Aetzkali in Eisenoxyd und in Ferrocyankalium zerlegt wird **). *Ferridcyankalium* erzeugt keine Fällung, sondern nur dunkle Färbung. *Gallustinktur* fällt die Eisenoxydsalze blauschwarz; *bernsteins.* und *benzoës. Ammoniak* fällen sie (in neutraler Lösung) vollständig und röthlichbraun; *Schwefelcyankalium* erzeugt eine blutrothe, nicht durch Salzsäure, aber durch essigs. Natron verschwindende Färbung. Oxals. Salze fällen gelbes oxals. Eisenoxyd, in freier Oxalsäure löslich. — In dem Eisenhammerschlag und dem Magneteisen (Fe_3O_4) ist, neben Eisenoxyd, Eisenoxydul vorhanden; ihre Lösung in Salzsäure verhält sich wie ein Gemenge beider, sie wird durch Kali und Ammoniak schwarz gefällt.

Beim Glühen von Eisen mit Salpeter, leichter beim Behandeln von in starker Kalilauge vertheiltem Eisenoxydhydrat mit Chlor entsteht *eisens. Kali*, FeO_4K_2, dessen kirschrothe Lösung sich schon beim Aufbewahren unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt.

Die Oxyde des Eisens geben bei der Reduction auf Kohle mit Soda oder am Kohlenstäbchen ein magnetisches Pulver von metallischem Eisen, das bei gleicher Behandlung wie Nickel und Kobalt (S. 55)

---

*) $3[FeCy_2 + 4KCy] + 2Fe_2Cl_6 = 3FeCy_2, 2Fe_2Cy_6 + 12KCl$.

**) $3[FeCy_2 + 2Fe_2Cy_6 + 12KHO = 3[FeCy_2 + 4KCy] + 2F_2O_3 + 6H_2O$.

keinen Superoxydfleck liefert, aber durch Betupfen des Flecks mit Ferrocyankalium erkannt wird. Dem Borax und dem Phophorsalz ertheilen sie in der äusseren Löthrohrflamme eine braunrothe oder gelbrothe, in der inneren eine grüne Farbe, beim Erkalten fast verschwindend.

Die Aufsuchung und Erkennung des Eisens unterliegt auch bei Gegenwart aller übrigen Metalle keiner Schwierigkeit; seine Fällbarkeit als Oxyd durch Ammoniak, auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, die blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali zersetzbaren Niederschläge, welche Ferrocyankalium in Eisenoxyd- und Ferridcyankalium in Eisenoxydullösungen hervorbringen, charakterisiren es hinreichend; letztere dienen ausserdem zur Unterscheidung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd; zur völligen Trennung beider digerirt man ihre salzs. Lösung bei Luftabschluss mit kohlens. Baryt oder -Kalk, wo Eisenoxyd niederfällt und Eisenoxydul gelöst bleibt. Von den *Alkalien* wird das Eisen (als Oxyd) durch Ammoniak geschieden; von den alkalischen Erden und der Magnesia durch Fällen mit Ammoniak, bei Gegenwart von Salmiak, und Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Etwa mitgefällte Oxyde von der Formel MO gehen hierbei wieder in Lösung. Von *Mangan-*, *Nickel-* und *Kobaltoxydul* trennt man es sicherer, indem man die das Eisen als Oxyd enthaltende verdünnte Lösung mit kohlens. Natron bis zum Rothbraunwerden der Flüssigkeit, dann mit essigs. Natron versetzt und zum Sieden erhitzt, wo allein das Eisenoxyd gefällt wird;

bei Gegenwart von nur wenig Mangan, Magnesia oder Kalk auch, indem man die saure Lösung mit viel Wasser verdünnt und allmählich, unter Umrühren, kohlens. Natron zutropft, bis alles Eisenoxyd gefällt ist; die anderen Basen bleiben in freier Kohlensäure gelöst. Von der *Thonerde* wird das Eisenoxyd durch Kochen mit kaustischer Kalilauge nur schwierig und unvollständig getrennt, leichter geschieht dies, wenn man die saure Lösung vorher mit etwas schwefligs. Natron zum Sieden erhitzt, mit kohlens. Natron neutralisirt und nun mit überschüssiger Natronlauge kocht, bis der Niederschlag schwarz und pulverig ist; oder man kocht den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag mit ätzendem Alkali, unter Zusatz von Schwefelammonium so lange, bis die anfangs grüne Flüssigkeit beim Stehen schwarze Flocken absetzt und gelb erscheint. Kleine Mengen von Chromoxyd werden bei Gegenwart von viel Eisenoxyd in Aetzkali unlöslich; umgekehrt werden kleine Mengen von Eisenoxyd mit viel Chromoxyd in Aetzkali löslich; man trennt desshalb das Eisenoxyd vom Chromoxyd, genauer als durch Aetzkali, durch Schmelzen mit Salpeter und kohlens. Alkali und Auslaugen mit Wasser. Die Trennung von Titansäure siehe S. 41, die von Phosphorsäure bei dieser. — Alle in der Natur vorkommenden Eisenverbindungen werden durch conc. Salzsäure (und wenn durch diese nicht, unter Zusatz von etwas Salpetersäure) aufgelöst; Eisenschlacken (Eisenoxydulsilicate) werden völlig von Salzsäure zersetzt; eisenoxydhaltige Silicate, die von Säuren nicht zersetzt

werden, schmilzt man vorher mit dem drei- bis vierfachen Gewicht kohlens. Natronkali's. Zur Aufsuchung der dem Roheisen beigemengten Stoffe verwendet man den beim Auflösen des Eisens in verd. Schwefelsäure bleibenden Rückstand; er enthält in der Regel Kieselerde, Kohle, Kohleneisen, Phosphor- und Arsen-Eisen, Chrom, Vanadin, Molybdän, bisweilen auch Kobalt.

5. **Zink**, Zn = 65,2. — Findet sich als Schwefelzink (Blende), ZnS; als Oxyd (Rothzinkerz), ZnO; als kohlens. Salz (edler Galmei), CO_3Zn, sowie als wasserfreies oder wasserhaltiges kiesels. Salz (Willemit und Kieselzinkerz), SiO_4Zn_2. — Das Zink ist bläulichweiss, blättrig krystallinisch, bei gewöhnlicher Temperatur, sowie über 200° spröde, bei 100—150° dehnbar, leicht schmelzbar, in der Rothglühhitze flüchtig. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von basisch kohlens. Salz und beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu weissem, nicht flüchtigen Zinkoxyd. Es löst sich in verd. Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff (dem bei Anwendung von heisser und nicht hinreichend verd. Schwefelsäure auch Schwefelwasserstoff beigemengt sein kann); in Salpetersäure löst es sich, je nach der Verdünnung der Säure unter Entwickelung von Stickoxyd, Stickoxydul und Bildung von Ammoniak. Es löst sich auch, namentlich in Berührung mit Eisen, in alkalischen Flüssigkeiten. Die Lösung in Säuren enthält dem Oxyd, ZnO, entsprechende Zinksalze. Diese sind farblos, in Wasser oder in Säuren (die Blende in Königswasser) löslich.

Die neutralen Zinksalze werden durch *Schwefelwasserstoff* theilweise, mit *hinreichend* Salzsäure angesäuerte gar nicht, essigs. Zink (oder eine mit essigs. Natron vermischte Zinklösung) wird dadurch *vollständig* als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink, ZnS, gefällt, welches in ätzendem Alkali unlöslich ist. *Schwefelammonium* bewirkt dieselbe Fällung; die überstehende Flüssigkeit ist zinkfrei. *Aetzende Alkalien*, auch *Ammoniak* und *kohlens. Ammoniak* geben weisse voluminöse Niederschläge (Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, oder basisch kohlens. Salz), leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Salmiak; Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefelzink. *Kohlens. Natron* fällt (in der Siedhitze und bei Abwesenheit von Salmiak) alles Oxyd als basisch kohlens. Salz oder als ein Gemenge von kohlens. Zink mit Zinkhydroxyd, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. *Phosphors. Natron, Oxalsäure* und *Ferrocyankalium* fällen die Zinksalze ebenfalls weiss.*) — Mit Soda auf der Kohle geglüht, liefern die Zinksalze einen in der Hitze gelben und nicht flüchtigen, beim Erkalten weissen Beschlag von Oxyd; auf einem Asbestfaden in der oberen Reductionsflamme der Bunsen'schen Lampe erhitzt, auf einer

*) Die Unlöslichkeit des Ferrocyanzinks und die Löslichkeit des Ferrocyanmangans in verd. Salzsäure gestattet die volumetr. Bestimmung des Zinks mittelst Ferrocyankalium in Lösungen, welche neben freier Salzsäure viel Ammoniaksalz und ausser Zink, Mangan und Aluminium keine weiteren Metalle enthalten. Als Indicator für den auftretenden Ueberschuss des Ferrocyankaliums dient die Braunfärbung in einem Tropfen eines Uransalzes.

dicht darüber gehaltenen mit Wasser gefüllten Porzellanschalle einen schwarzen, in sehr verd. Salpetersäure leicht löslichen Beschlag; mit salpeters. Kobaltoxydul befeuchtet und stark geglüht geben sie einen grünen Rückstand; in Phosphorsalz lösen sie sich zu farblos klaren, nach dem Erkalten bei viel Oxyd emailartig werdenden Gläsern.

Das Zinkoxyd ist leicht nachweisbar und von anderen Oxyden zu unterscheiden. Seine Löslichkeit in Ammoniak und in ätzendem Kali und seine Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff und Nichtfällbarkeit durch Salmiak unterscheiden es von der Thonerde und anderen in Kali löslichen Oxyden. Von den Alkalien und alkalischen Erden trennt man das Zinkoxyd durch Schwefelammonium, von Thonerde und Beryllerde durch Schwefelwasserstoff in kalischer Lösung oder aus der Lösung in Säuren durch Salmiak und Ammoniak, wo Zinkoxyd in Auflösung bleibt; von Eisenoxyd unvollständig durch Salmiak und Ammoniak oder durch Kochen der mit kohlens. Natron nahezu neutralisirten Lösung mit essigs. Natron, vollständiger durch Fällung des Eisenoxyds mit bernsteins. Alkali; vom Mangan durch unterchlorigs. Natron, sowie durch Schwefelwasserstoff in essigs. Lösung; vom Nickel und Kobalt unvollständig durch Kochen mit Aetzkali, vollständiger vom Nickel (im Argentan), indem man in dem Gemenge der Oxyde durch Erhitzen in Wasserstoffgas (oder der oxals. Salze durch Glühen bei Luftabschluss) das Nickel zu Metall reducirt und durch Digestion mit

einer conc. Lösung von kohlens. Ammoniak das Zinkoxyd auszieht; oder man behandelt die frisch gefällten Oxyde mit Kalilauge und Blausäure bis zur völligen Lösung und versetzt mit einfach Schwefelkalium, wo nur das Zink ausgefällt wird; aus dem Filtrat schlägt man, nach dem Kochen mit Königswasser, das Nickeloxyd mit Aetzkali nieder. — Die vollständigste Trennung des Zinks von Nickel (oder Kobalt) erreicht man, indem man die mit einem grossen Ueberschuss von Salmiak eingetrocknete Lösung der Chlormetalle bis zur Verflüchtigung des Salmiaks und damit des Zinks erhitzt. Der Glührückstand enthält alles Nickel (oder Kobalt) im metallischen Zustand. — Chromoxyd und Zinkoxyd werden aus ihrer Lösung durch Alkalien gleichzeitig als in Aetzkali unlösliche Verbindung (ZnO, Cr_2O_3) gefällt; durch Schmelzen mit salpeters. und kohlens. Alkali und Behandeln mit Wasser oder durch Erhitzen mit einer Lösung von unterchlorigs. und kohlens. Natron bis zur Entfärbung des Niederschlags geht das Chrom als chroms. Salz in Lösung, während Zinkoxyd zurückbleibt.

6. [**Uran**, Ur = 120]. — Bildet als Uranoxydoxydul, Ur_3O_4, den Hauptbestandtheil des Uranpecherzes und findet sich auch als Oxydhydrat im Uranocker, als phosphors. Doppelsalz mit Kalk oder Kupferoxyd in den Uranglimmern. — Das aus dem Chloruran durch Natrium reducirbare, nur wenig bekannte Metall ist sehr schwer, dem Eisen ähnlich und leicht in verdünnten Säuren löslich. — Die dem Oxydul, UrO, entsprechenden Salze sind grün und gehen an

der Luft oder auf Zusatz von Salpetersäure leicht in Oxydsalze über. — Uranoxyd, Ur_2O_3, ist wasserfrei ziegelroth, als Hydroxyd gelb und verwandelt sich beim Glühen in dunkel olivengrünes Oxyduloxyd Ur_3O_4. Seine Salze*) lösen sich in Wasser oder in Säuren mit gelber Farbe. *Schwefelwasserstoff* erzeugt in den mit Salzsäure angesäuerten Uransalzen keine Fällung; *Schwefelammonium* fällt leicht veränderliches braunschwarzes Uranoxysulfür, Ur_2O_2S, das sich nur langsam absetzt und bei Luftzutritt unter Abscheidung von Schwefel in Hydroxyd übergeht. Bei Gegenwart von kohlens. Ammoniak werden die Uranoxydsalze durch Schwefelammonium nicht gefällt. *Aetzende Alkalien* sowie *Ammoniak* fällen pomeranzengelbes Uranoxyd-Alkali, im Ueberschuss unlöslich; *kohlens. Alkalien* geben einen blassgelben, im Ueberschuss, namentlich des kohlens. Ammoniaks löslichen Niederschlag; durch Kochen wird diese Lösung ausgefällt. *Ferrocyankalium* gibt einen lebhaft rothbraunen Niederschlag, der durch Aetzkali in Ferrocyankalium und citrongelbes Uranoxydkali zerlegt wird. *Phosphors.* und *arsens. Natron*, *bernsteins. Ammoniak* und *Oxalsäure* geben gelbe Niederschläge. Der Niederschlag durch phosphors. Natron, $PO_4H(UrO)_2$, ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren löslich. — Den Flüssen ertheilt Uranoxyd in der inneren Flamme eine grüne Farbe, die in der äusseren in Gelb übergeht.

*) Sie werden auch als Uranylsalze bezeichnet, sofern man annimmt, dass sie die 1 At. Wasserstoff äquivalente Atomgruppe UrO (Uranyl) enthalten.

Das Uranoxyd ist erkennbar an seiner Fällbarkeit durch Schwefelammonium, durch Kali und durch Ammoniak (auch bei Anwesenheit von Salmiak) und an seiner Löslichkeit in kohlens. Ammoniak, wodurch es von dem Eisenoxyd getrennt wird.

Zur Darstellung von Uranoxyd aus dem Uranpecherz, das in der Regel Kieselsäure, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer, Wismuth, Blei, Mangan, Arsen, Antimon, Schwefel, Kalk und Magnesia, zuweilen auch Selen und Vanadin enthält, digerirt man es als feines Pulver mit mässig verd. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, raucht alsdann die meiste überschüssige Säure ab, digerirt mit Wasser und filtrirt den weissen (aus Kieselsäure, schwefels. Blei und basisch schwefels. und arsens. Wismuth bestehenden) Rückstand ab. Die auf 60—70° erwärmte Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff, lässt 24 Stunden stehen, und filtrirt, nach dem Abdunsten des Gases, den Schwefel-Arsen, -Antimon, -Kupfer, -Blei und -Wismuth enthaltenden Niederschlag ab. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden, versetzt es (zur Oxydation des Eisens) mit Salpetersäure, bis seine Farbe rein gelb ist, fällt mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt. Der Niederschlag enthält Uranoxyd und Eisenoxyd, nebst wenig Nickel, Kobalt, Zink, Magnesia und Kalk, das Filtrat enthält den Rest dieser letzteren. Nach dem Auswaschen digerirt man ihn mit einer conc. Lösung von kohlens. Ammoniak, bis er wie Eisenoxyd aussieht, filtrirt noch warm und lässt erkalten, wo sich reines kohlens. Uranoxyd-Ammoniak

absetzt. Die Mutterlauge wird tropfenweise mit Schwefelammonium versetzt, so lange noch ein schwarzbrauner Niederschlag (Schwefelkobalt, -Nickel und -Zink) entsteht, der sogleich abfiltrirt wird; das Filtrat lässt bei längerem Sieden alles Uranoxyd fallen. — Zur völligen Trennung des Eisenoxyds von dem damit verbundenen Uranoxyd löst man dasselbe in möglichst wenig Salzsäure, neutralisirt mit kohlens. Ammoniak und tropft unter Umrühren die Lösung in ein Gemenge von kohlens. Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch alles Eisen als Schwefeleisen abgeschieden, das Uranoxyd gelöst wird. — Selen und Vanadin findet man im Uranpecherz durch Glühen mit dem vierten Theile seines Gewichts Salpeter und kohlens. Natron, worauf Wasser selens., vanadins. und arsens. Alkali auszieht.

7. [**Indium**, In = 113,4]. — Das in seinem Verhalten zum Theil dem Zink, zum Theil dem Cadmium nahestehende Indium ist in der Freiberger Blende und dem daraus gewonnenen Zink, sowie auch im Wolfram von Zinnwald, aber stets nur in sehr kleiner Menge enthalten. Es ist in der Farbe dem Platin ähnlich, von starkem Glanz, weich und sehr ductil, besitzt ungefähr den Schmelzpunkt des Blei's, verdampft in heller Rothglühhitze und treibt vor dem Löthrohr, indem es der Flamme eine violettblaue Färbung ertheilt und die Kohle (heiss dunkel-, kalt hell-) gelb beschlägt. Es bewahrt seinen Glanz in der Luft und im Wasser; von Salpetersäure wird es leicht, etwas schwieriger von Salz- und verd. Schwefel-

säure gelöst. Es bildet nur ein Oxyd, In_2O_3, welches durch kohlens. Baryt vollständig aus seinen Auflösungen gefällt wird; durch Wasserstoff wird dasselbe in der Glühhitze unter theilweiser Verflüchtigung des Metalls leicht reducirt. — Die Indiumsalze sind farblos, die löslichen im Allgemeinen schwer krystallisirbar; das Chlorid, In_2Cl_6, ist krystallinisch, flüchtig, sehr zerfliesslich und zersetzt sich beim Abdampfen der Lösung theilweise unter Entwickelung von Salzsäure. Aus den Lösungen der Indiumsalze wird durch *Ammoniak* und durch *fixe ätzende Alkalien* Indiumhydroxyd als weisser schleimiger, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslicher, durch Glühen in strohgelbes wasserfreies Oxyd übergehender Niederschlag gefällt. *Neutrale* und *doppeltkohlens. Alkalien* fällen weisses kohlens. Indium, in kohlens. Ammoniak, nicht in kohlens. Kali oder Natron löslich. Gegen *Schwefelwasserstoff* zeigen die Indiumsalze das Verhalten der Zinksalze; stark saure Lösungen werden nicht, schwach saure oder verdünnte theilweise gefällt, wenn eine energische Säure zugegen ist; aus essigs. Lösung ist die Fällung dagegen vollständig, ebenso unter allen Umständen durch *Schwefelammonium*. Das Schwefelindium, In_2S_3, ist von gelber, dem Schwefelcadmium ähnlicher Farbe und schleimiger Beschaffenheit, nach dem Trocknen erscheint es rothgelb; es löst sich in der Wärme in Schwefelammonium und scheidet sich beim Erkalten mit weisser Farbe wieder ab; durch Salzsäure und verd. Schwefelsäure wird es zersetzt. Phosphors. und oxals. Indium, sowie Ferrocyanindium

sind weisse Niederschläge. Aus löslichen Indiumsalzen wird durch Kochen mit saurem schwefligs. Natron alles Indium als schwefligs. Salz gefällt und ebenso zersetzt sich schwefels. Indium beim Kochen mit essigs. Natron unter Abscheidung von basisch schwefels. Salz. Durch Zink wird das Indium vollständig als Metall abgeschieden. Den Glasflüssen ertheilt das Indiumoxyd keine charakteristische (in der inneren Flamme eine graue) Färbung; auf Kohle und durch Wasserstoff wird es in der Glühhitze leicht zu Metall reducirt. In der oberen Reductionsflamme erhitzt, bildet es auf Porzellan einen schwarzen Beschlag mit braunem Anflug. Das Spectrum der durch Indiumverbindungen blau gefärbten Flamme zeigt eine blaue und eine violette Linie, welche zur Erkennung dieses Metalls das empfindlichste Hülfsmittel bieten. — Zur Darstellung des Indiums dient am vortheilhaftesten indiumhaltiges Zink. Es wird in Salzsäure oder verd. Schwefelsäure mit der Vorsicht, einen Theil des Zinks zurückzulassen, gelöst, der aus Arsen, Blei, Cadmium, Indium, Zink und Eisen bestehende Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, durch Schwefelsäure und hierauf durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem wieder oxydirten Filtrat Zink-, Indium- und Eisenoxyd durch Ammoniak abgeschieden. Der Niederschlag wird in Säure wieder gelöst und das Indium durch kohlens. Baryt oder durch Erhitzen der mit essigs. und schwefels. Natron versetzten Lösung als eisenhaltiges Oxyd oder durch Zink als Metall gefällt. Der Eisengehalt wird zuletzt durch fractionirte Fällung der sauren vollständig oxydirten

Lösung des unreinen Oxydes mit Ammoniak beseitigt, wobei das Eisenoxyd nebst etwas Indiumoxyd in den ersten Niederschlag übergeht; auch kann das Indiumoxyd nach vorläufiger Reduction des Eisenoxyds aus der salzs. Lösung durch kohlens. Baryt abgeschieden und aus der schwefels. Lösung des ausgewaschenen Niederschlags durch Ammoniak gefällt werden. — Zweckmässiger ist das folgende Verfahren: Man löst das Freiberger Zink in roher Salzsäure, so dass nur ein kleiner Theil ungelöst bleibt, lässt die Lösung mit dem ungelösten Theil 24 bis 36 Stunden kalt in Berührung, trennt das Metallpulver, nach dem Abgiessen des Chlorzinks, von dem nicht angegriffenen Zink durch Abschlemmen und wäscht dasselbe (zuerst unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure) mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Man behandelt es nun mit Salpetersäure, verjagt die letztere durch Verdampfen mit Schwefelsäure, löst in Wasser und fällt das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschuss. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und die mit überschüssigem saurem schwefligs. Natron versetzte Lösung bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure gekocht. Das sich hierbei abscheidende, fein krystallinische, in Wasser ganz unlösliche (auch zur quantitativen Trennung des Indiums sich eignende) schwefligs. Indium, $(SO_3)_3In_2 + 8H_2O$, wird mit heissem ausgekochtem Wasser gewaschen. Ein etwaiger Eisengehalt wird durch nochmalige Fällung mit saurem schwefligs. Natron, ein Gehalt an Blei und Natron

durch Lösen in wässriger schwefliger Säure und Kochen des Filtrats, wo sich das Indiumsalz rein abscheidet, entfernt.

8. [**Thallium,** Tl = 203,6]. — Findet sich neben Selen, Kupfer und Silber im Crookesit, spurweise in manchen Schwefel- und Kupferkiesen, im Lithionglimmer und den Mutterlaugensalzen mancher Salzsoolen; auch im Meerwasser und in Pflanzenaschen ist es aufgefunden worden. — Das Metall ist grauweiss, sehr weich und hämmerbar, aber nicht ductil; es zeigt auf frischen Schnittflächen lebhaften Glanz, den es an der Luft durch Oxydation schnell verliert, schmilzt bei 288^0 und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Vor dem Löthrohre oxydirt es sich mit ähnlichen Erscheinungen wie das Antimon unter Entwickelung eines röthlichen riechenden Rauches. Es zersetzt das Wasser nicht in der Siedehitze, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Von Salpetersäure wird es sehr leicht angegriffen, etwas schwieriger von Salzsäure; in Königswasser löst es sich zu einem Gemenge von Chlorür, TlCl, und Chlorid, $TlCl_3$, die in loser Verbindung als gelbe Blätter krystallisiren und die Reactionen des Oxyduls und des Oxyds zeigen.

Thalliumoxydul, Tl_2O, entsteht bei der Oxydation des Metalls an der Luft und bei der Lösung in verdünnten Säuren. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt aus der stark alkalisch reagirenden Lösung als Hydroxyd, $TlOH + H_2O$, in gelblichen Nadeln, welche beim Erhitzen wasserfreies schwarz-violettes (oxydhaltiges) Oxydul zurücklassen. Mit Säuren vereinigt

es sich zu Thalliumoxydulsalzen, welche zum Theil den Salzen der Alkalien, zum Theil denen des Bleis sehr ähnlich sind, durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff das Thallium aber auch den Gliedern der Eisengruppe anreihen. Das schwefels., salpeters. und kohlens. Salz, sowie das Thalliumcyanür, -ferrocyanür und -sulfocyanür sind in Wasser löslich; das kohlens. Salz besitzt alkalische Reaction, die es beim Uebersättigen mit Kohlensäure verliert. Die Lösung der Thalliumoxydulsalze werden weder durch *Ammoniak*, noch durch die *ätzenden* oder *kohlens. fixen Alkalien* gefällt. *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fällen weisses, am Licht sich violett färbendes, in Wasser wenig und noch schwieriger in verd. Salzsäure lösliches Thalliumchlorür, TlCl (1 Th. desselben erfordert bei 0^0 520 Th., bei 100^0 etwa 60 Th. Wasser); eine kalt gesättigte Lösung von kohlens. Natron löst es in der Siedehitze in reichlicher Menge auf und scheidet es beim Erkalten unzersetzt zum grössten Theil wieder ab. Mit Wasserdämpfen ist das Thalliumchlorür etwas flüchtig. *Bromwasserstoff* und lösliche *Brommetalle* fällen weisses Thalliumbromür, TlBr, noch schwieriger löslich als das Chlorür. *Jodwasserstoff* und lösliche *Jodmetalle* fällen Thalliumjodür, TlJ, dessen anfänglich orangegelbe Farbe schnell in reines Gelb übergeht und das seiner geringen Löslichkeit wegen sich zur Nachweisung des Thalliums sowie auch zur Bestimmung des Jods neben Chlor eignet. (1 Th. desselben erfordert bei 16^0 11089 Th., bei 100^0 800 Th. Wasser); in sauren und alkalischen Flüssigkeiten ist es etwas

leichter löslich, Ueberschuss von Jodkalium vermehrt dagegen die Löslichkeit nicht. Auch in einer Lösung von unterschwefligs. Natron, sowie in wässrigem Ammoniak bei Luftzutritt ist es unlöslich (Unterschied von Kupferjodür). *Platinchlorid* erzeugt in selbst sehr verd. Lösungen einen blassgelben, leicht durch das Filter gehenden Niederschlag von Thalliumplatinchlorid, $PtCl_4$, 2TlCl, von welchem 1 Th. bei 16° in 16000 Th. Wasser löslich ist. Durch *Schwefelwasserstoff* werden neutrale Thalliumsalze mit starken Säuren nur theilweise, und bei Ueberschuss von Säure gar nicht, das essigs. Salz dagegen auch bei Anwesenheit von freier Essigsäure vollständig gefällt; *Schwefelammonium* bewirkt unter allen Umständen vollständige Fällung. Das Schwefelthallium, Tl_2S, ist schmelzbar und flüchtig; aus neutralen Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt, erscheint es schwarzblau und krystallinisch, aus dem essigs. Salz oder durch Schwefelammonium abgeschieden amorph, schwarzbraun, sich zusammenballend und leicht veränderlich. In Ammoniak und fixen Alkalien, sowie in Schwefelammonium und Cyankalium ist es unlöslich; von Salpetersäure wird es leicht, schwieriger von Salz- und Schwefelsäure zersetzt. *Unterschwefligs. Natron* fällt aus den Thalliumoxydulsalzen weisses krystallinisches unterschwefligs. Thallium, löslich in heissem Wasser und, unter Bildung eines Doppelsalzes, in unterschwefligs. Natron. Phosphors. Thallium, PO_4Tl_3, wird durch *phosphors. Natron* aus alkalischen Lösungen als schwerlöslicher krystallisirbarer Niederschlag gefällt; auch das neutrale und das

saure chroms. Salz des Thalliumoxyduls sind in Wasser schwerlöslich. — Thalliumoxydul wird beim Schmelzen mit *Cyankalium* reducirt; aus den Salzen lässt sich der Thalliumgehalt sowohl durch den elektrischen Strom als durch Zink vollständig im metallischen Zustande abscheiden, weniger vollständig auch durch Kochen der alkalischen Lösung mit Traubenzucker oder Zinnchlorür. Andrerseits wird das Oxydul in sehr verd. und freie Salzsäure enthaltender Lösung durch *Uebermangansäure* vollständig in Oxyd verwandelt.

Thalliumoxyd, Tl_2O_3, ist im wasserfreien Zustand ein schwarzes Pulver und wird bei der Verbrennung des Metalls in Sauerstoff erhalten; als braunes Hydroxyd wird es aus einer Lösung von Thalliumchlorür in kohlens. Natron durch Chlor oder unterchlorigs. Natron gefällt. Es vereinigt sich mit Säuren ebenfalls zu krystallinischen Salzen (z. B. dem schwefels. Salz $(SO_4)_3Tl_2 + 7H_2O$), die im Allgemeinen leicht zersetzbar sind, schon bei der Behandlung mit Wasser zerfallen und daher nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure in Lösung existiren. *Ammoniak* und *fixe Alkalien* fällen aus ihrer Lösung schwarzbraunes Hydroxyd; bei Gegenwart von Weinsäure oder Phosphorsäure findet keine Fällung statt. Die sauren Lösungen des Oxyds geben mit den *Haloidsalzen* sowie mit *Platinchlorid* keine Fällung, durch *Reductionsmittel* (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.) werden sie leicht in Oxydulsalze verwandelt; *Jodkalium* fällt in der Siedehitze Thalliumjodür unter Entwickelung von Jod*). In

*) $TlCl_3 + 3KJ = TlJ + 3KCl + J_2$.

starker Kalilauge vertheilt löst sich das Thalliumoxyd bei dem Einleiten eines raschen Chlorstroms mit intensiv violettrother Farbe. — Alle Thalliumverbindungen ertheilen der farblosen Gasflamme eine intensiv grüne Färbung, deren Spectrum eine einzige grüne Linie zeigt (vergl. die Spectraltafel). — Durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff sind die Oxyde des Thalliums von den Alkalien sowie von den aus saurer Lösung fällbaren Metallen leicht zu unterscheiden; zu ihrer weiteren Charakteristik bieten die Nichtfällbarkeit des Oxyduls durch reine und kohlens. Alkalien, sowie die Eigenschaften des Thalliumchlorürs und Jodürs und des Platindoppelsalzes genügende Anhaltspunkte. Die kleinsten Spuren des Metalls werden mittelst des Flammenspectrums erkannt; bei Gegenwart von reichlichen Mengen der Alkalisalze sind diese vorher in der unten angegebenen Weise abzuscheiden. — Zur Bestimmung des Thalliums wird die heisse ammoniakalische, nur Oxydulsalz enthaltende Lösung mit Jodkalium gefällt, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, nach der Natur der in der Lösung enthaltenen Salze mit Weingeist oder Ammoniak ausgewaschen und bei 115° getrocknet. Weniger sicher wegen der Flüchtigkeit des schwefels. Thalliumoxyduls in heller Rothglühhitze ist die Bestimmung als schwefels. Salz durch Verdampfen der (flüchtige Säuren enthaltenden) Thalliumsalze mit conc. Schwefelsäure und schliessliches schwaches Glühen des Rückstandes.

Zur Darstellung der Thalliumsalze bietet der in

den Condensationskammern der Schwefelsäurefabriken bei der Verbrennung thalliumhaltiger Kiese erhaltene pulverförmige Absatz ein geeignetes Material. Man zieht denselben unter Zusatz von Kalkhydrat wiederholt mit etwa dem fünffachen Gewicht Wasser aus, verdampft die Auszüge auf $^1/_{10}$ und fällt die erkaltete Flüssigkeit mit Salzsäure. Das abgeschiedene Thalliumchlorür wird mit verd. Salzsäure ausgewaschen, getrocknet, durch Verdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure vollständig zersetzt, die Lösung des geschmolzenen sauren schwefels. Salzes durch Schwefelwasserstoff von fremden Metallen befreit und zur Krystallisation des neutralen Salzes verdunstet. — Aus dem durch Umkrystallisiren aus einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natron gereinigten Chlorür lässt sich durch Schmelzen mit $^2/_5$ trockner Soda und $^1/_{20}$ Kienruss in mässiger Rothglühhitze das Metall reduciren. — Oder man kocht den Staub wiederholt mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, aus, fällt aus dem (zur Vermeidung der gleichzeitigen Abscheidung von arseniger Säure) vorher nicht concentrirten, filtrirten Auszug durch Salzsäure das Thalliumchlorür und verwandelt dieses nach dem Waschen mit Wasser durch Verdampfen mit Schwefelsäure in neutrales schwefels. Salz, aus dessen Lösung man das Thallium durch den elektrischen Strom abscheidet. Man hängt zu diesem Zweck in die Lösung ein unten mit Blase verbundenes weites Glasrohr, das bis zur Höhe der Thalliumlösung mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und befestigt in demselben eine Zinkplatte, die man an ihrem oberen

Ende fest mit einem in die Thalliumlösung eingesenkten Platindraht verbindet. Das nach einigen Tagen ganz vollständig am Draht abgeschiedene Thallium wird bei möglichstem Luftabschluss abgewaschen, zwischen Papier gepresst, getrocknet und mit Cyankalium zum Regulus geschmolzen. — Ein einfacherer Weg zur Gewinnung des Thalliums aus verd. sauren Lösungen besteht darin, die fällbaren Metalle durch Zink abzuscheiden, den Metallschwamm zur Lösung des Thalliums (und Cadmiums) mit verd. Schwefelsäure auszuziehen und aus der Lösung das Thallium durch Jodkalium zu fällen. — Aus Nauheimer Mutterlaugensalz, dem durch vorläufige Behandlung mit heissem Alkohol das Chlorrubidium und -Caesium zu entziehen sind, lässt sich der ganze Thalliumgehalt durch eine zur Fällung des vorhandenen Kalisalzes unzureichende Menge von Platinchlorid abscheiden. Durch wiederholtes Auskochen des Niederschlags mit kleinen Mengen von Wasser, so lange sich dasselbe noch gelb färbt, extrahirt man den grössten Theil des Kalidoppelsalzes, löst den Rückstand mit unterschwefligs. Natron in Wasser in der Wärme und erhält nach Zusatz von Cyankalium einige Zeit im Sieden, wodurch das Thallium als Schwefelmetall gefällt wird, während die Alkalien als Platincyanmetalle gelöst bleiben.

V. Gruppe. *Metalle, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Mineralsäuren unlöslich sind, die also aus ihrer mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden können.*

Diese Gruppe zerfällt in zwei Unterabtheilungen, nämlich:

1. In Metalle, deren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen den Charakter einer *Base* besitzen: *Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Cadmium,* [*Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium.*] — Die Schwefelverbindungen dieser Metalle lösen sich in den löslichen Schwefelbasen (Schwefelkalium, Schwefelammonium) nicht auf.

2. In Metalle, deren höhere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen den Charakter einer *Säure* besitzen: *Antimon, Arsen, Zinn, Gold, Platin,* [*Iridium, Tellur, Molybdän, Wolfram* und *Vanadin* (S. 48)]. — Ihre Schwefelverbindungen lösen sich in Schwefelkalium oder Schwefelammonium auf und bilden damit Sulfosalze. — Man trennt hiernach die Metalle dieser beiden Abtheilungen, indem man ihre mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerte Auflösung durch Schwefelwasserstoff (in der Regel unter Erwärmung der Flüssigkeit) vollkommen fällt und den Niederschlag mit einem Ueberschuss von Schwefelkalium oder Schwefelammonium digerirt; die Schwefelmetalle der ersten Ab-

theilung bleiben ungelöst, die der andern lösen sich auf und werden aus dieser Auflösung durch verd. Salzsäure (unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff) ausgefällt*). Bei überschüssig angewendetem Mehrfach-Schwefelammonium oder -Schwefelkalium ist dem Niederschlag durch Säuren ausserdem noch Schwefel beigemengt. — Durch Zink werden Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure zu (gefärbten) niedrigeren Oxyden reducirt, alle übrigen Metalle der Gruppe aber aus ihren sauren Lösungen (ebenso wie durch den elektrischen Strom) regulinisch abgeschieden.

I. Metalle der ersten Unterabtheilung der fünften Gruppe.

1. **Blei,** Pb = 207. — Findet sich hauptsächlich als Schwefelmetall im Bleiglanz, PbS, ferner als kohlens. Salz im Weissbleierz, als schwefels. Salz im Bleivitriol, als phosphors. oder arsens. Salz im Pyromorphit, als molybdäns. Salz im Gelbbleierz. — Bläulichgraues, sehr weiches und dehnbares Metall, welches an der Luft unter Bildung einer dünnen Oxydulschicht seinen Glanz verliert. Es schmilzt bei 334^0, verdampft in der Weissglühhitze und verwandelt sich, bei Luftzutritt geschmolzen, allmählich in gelbes Oxyd. In Berührung mit Luft und Wasser oxydirt es sich langsam zu (in Wasser etwas löslichem) Bleihydroxyd. Wird von Schwefelsäure oder Salzsäure nur wenig angegriffen, löst sich aber leicht in Salpetersäure**). —

*) z. B.: $2SbS_4Na_3 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S$.

**) $Pb_3 + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Pb + 4H_2O + 2NO$.

Das Bleioxydul, Pb_2O, ist ein schwarzes, in Berührung mit Säuren in Blei und Bleioxydsalz zerfallendes Pulver; das Bleioxyd, PbO, ist gelb oder röthlichgelb, schmelzbar und dann krystallinisch erstarrend. Die Bleisalze sind meist farblos, die löslichen röthen Lakmus. Sie werden durch *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* als schwarzes, in verd. Säuren, in Kali und in Schwefelammonium unlösliches Schwefelblei, PbS, gefällt; bei Gegenwart von sehr viel freier Salzsäure ist der Niederschlag braun oder roth. Unlösliche Bleisalze verwandeln sich durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelblei (im Filtrat ist die mit dem Oxyd verbunden gewesene Säure nachzuweisen, wenn sie durch das Schwefelammonium nicht, wie Chromsäure, zersetzt wird). *Salzsäure* oder lösliche *Chlormetalle* fällen aus nicht zu verd. Bleisalzen weisses, krystallinisches Chlorblei, $PbCl_2$, löslich in viel Wasser und in starker Salzsäure, besonders beim Erwärmen; weniger löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Weingeist und in Ammoniak, sofern mit dem letzteren basisches Chlorblei entsteht. *Schwefelsäure* oder lösliche *schwefels. Salze* fällen weisses schwefels. Blei, SO_4Pb, in Wasser sehr schwer löslich, noch unlöslicher in verd. Schwefelsäure, zersetzbar durch heisse conc. Salzsäure, löslich in Aetzkali, in essigs. oder unterschwefligs. Natron, in Ammoniaksalzen, namentlich in weins. Ammoniak mit Ueberschuss an Ammoniak, daraus durch Schwefelammonium oder chroms. Kali fällbar; durch Kochen mit kohlens. Ammoniak wird es vollständig in kohlens. Blei ver-

wandelt. *Chroms. Kali* fällt gelbes chroms., lösliche *phosphors., arsens.* und *oxals. Salze* die entsprechenden weissen Bleisalze, die alle schwerlöslich in verd. Salpetersäure und auflöslich in viel Aetzkali sind. *Ammoniak* fällt weisses, basisches Salz, aus essigs. Blei erst nach einiger Zeit, unlöslich in überschüssigem Ammoniak. Fixe *ätzende Alkalien* fällen weisses Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, löslich in einem grossen Ueberschuss des Alkali's, besonders beim Erwärmen. *Kohlens. Alkalien* fällen weisses basisch kohlens. Salz, von wechselnder Zusammensetzung und im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht ganz unlöslich; *Ferrocyankalium* erzeugt einen weissen Niederschlag. — Das *Bleisuperoxyd*, PbO_2, ist in der Mennige, $2PbO, PbO_2$, neben Bleioxyd enthalten und bleibt beim Behandeln derselben mit Salpetersäure zurück; es fällt, neben Chlorblei, nieder, wenn man ein Bleisalz mit unterchlorigs. Natron vermischt; mit Salzsäure entwickelt es Chlor, unter Bildung von Chlorblei. Es absorbirt sehr leicht schweflige Säure unter Bildung von schwefels. Blei. — Alle Bleiverbindungen liefern, mit Soda oder Cyankalium auf der Kohle geschmolzen, ein ductiles Metallkorn und einen gelben Anflug von Oxyd.

Bleiglanz verwandelt sich, fein zerrieben, durch Digestion mit rauchender Salpetersäure vollständig in schwefels. Blei; das mit Wasser verd. Filtrat enthält die ihm beigemengten Metalle (Kupfer, Silber, Eisen). Mit verd. Salpetersäure erhält man ein Gemenge von schwefels. Blei und Schwefel, nebst gelöstem salpeters. Blei. Bleiweiss behandelt man mit Salpetersäure, wo-

bei etwa beigemengtes schwefels. Blei und schwefels. Baryt zurückbleiben; diese letzteren trennt man mittelst weins. Ammoniak, bei Ueberschuss von Ammoniak, welches den schwefels. Baryt zurücklässt. Chroms. Blei (käufliches Chromgelb) behandelt man zuerst mit viel Wasser (zur Entziehung von Gyps), dann mit verd. Salpetersäure (zur Entziehung von Kreide), dann mit weins. Ammoniak und freiem Ammoniak (zur Entziehung von schwefels. Blei). Das rückständige Gemenge von chroms. Blei, schwefels. Baryt und Thon wird mit rauchender Salzsäure und Alkohol behandelt, das gebildete Chlorblei und Chromchlorid durch Auskochen mit Wasser entfernt, das Ungelöste mit conc. Schwefelsäure erhitzt, mit Wasser ausgezogen und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Die Kieselsäure trennt man vom schwefels. Baryt durch Auskochen mit kohlens. Natron und fällt sie aus dem Filtrat mit Salmiak. — Von allen Metallen der vorhergehenden Gruppen wird das Blei in saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff und von denjenigen, welche leicht lösliche schwefels. Salze bilden, auch durch Schwefelsäure getrennt.

2. **Silber**, Ag = 108. — Findet sich gediegen, als Glaserz, Ag_2S, als Hornsilber, AgCl, als Rothgültigerz, SbS_3Ag_3 oder AsS_3Ag_3, und ist fast steter Begleiter des Blei's im Bleiglanz. — Rein weisses, sehr dehnbares, nur in ozon- oder schwefelwasserstoffhaltiger Luft anlaufendes Metall. Wird von Salzsäure nicht angegriffen, löst sich aber in heisser conc.

Schwefelsäure, sowie leicht in verd. Salpetersäure*). — Die Silbersalze sind farblos, mehrere derselben färben sich am Licht oder in Berührung mit organischen Materien dunkler, unter Abscheidung von Metall. Ihre Auflösungen werden durch *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* schwarz, als Schwefelsilber, Ag_2S, gefällt. *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fällen weisses, käsiges, im Lichte violett werdendes Chlorsilber, AgCl, leichtlöslich in Ammoniak, in Cyankalium, in unterschwefligs. Natron, in salpeters. Quecksilberoxyd, schwerer löslich in Eisenchlorid und in conc. heissen Lösungen alkalischer Chlorüre; aus letzteren scheidet es sich bei Wasserzusatz fast völlig wieder ab; in kalter Salpetersäure ist es fast unlöslich; von conc. heisser Salpetersäure oder Salzsäure wird es etwas aufgenommen, in conc. Schwefelsäure löst es sich in der Wärme allmälig unter Entwickelung von Salzsäure. — *Blausäure* fällt käsiges Cyansilber, AgCy, löslich in Ammoniak, Cyankalium und in starker Salpetersäure; lösliche *Schwefelcyanmetalle* fällen weisses, in Wasser und verd. Säuren unlösliches Schwefelcyansilber, CNSAg. *Jodkalium* fällt gelbes Jodsilber, AgJ, kaum in Ammoniak löslich. *Aetzkali* fällt braunes Silberoxyd, Ag_2O; *Ammoniak* gibt in freie Säure haltendem salpeters. Silber keine Fällung; *kohlens. Alkalien* fällen weissgelbes kohlens. Silber, CO_3Ag_2, *phosphors. Natron* gelbes phosphors. Silber, PO_4Ag_3, beide in

*) $Ag_2 + 2SO_4H_2 = SO_4Ag_2 + 2H_2O + SO_2$. — $Ag_3 + 4NO_3H = 3NO_3Ag + 2H_2O + NO$.

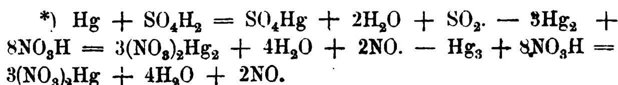
Ammoniak und in Salpetersäure löslich. Mehrere Metalle (wie Zink, Eisen, Kupfer), Eisenvitriol (besser essigs. Eisenoxydul), Zinnchlorür, schweflige Säure und viele organische Verbindungen fällen metallisches Silber; aus den mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösungen der Silbersalze wird auch durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür der ganze Silbergehalt als mattgraues metallisches Pulver gefällt. — Alle Silberverbindungen liefern mit Soda auf der Kohle glänzend weisse Metallflitter, ohne Beschlag.

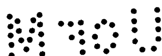
Das Chlorsilber ist die Form, in welcher das Silber fast in allen Fällen nachgewiesen, von anderen Metallen getrennt und quantitativ bestimmt wird; seine Unlöslichkeit in Säuren und Löslichkeit in Ammoniak unterscheiden es leicht von anderen unlöslichen oder schwerlöslichen Chloriden. Vom Blei insbesondere trennt man das Silber durch Cupellation, oder indem man die *sehr verdünnte* salpeters. Lösung beider nahe zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure versetzt, oder man fällt aus der salpeters. Lösung das Silber durch Blausäure als Cyansilber, oder man fällt beide mit kohlens. Natron und digerirt mit Cyankalium, wodurch das Silber in Auflösung geht und daraus durch Salpetersäure als Cyansilber fällbar ist.

3. **Quecksilber**, Hg = 200. — Findet sich vorzugsweise in Verbindung mit Schwefel, als Zinnober, HgS, seltener gediegen. — Silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, nicht in Salzsäure, aber in heisser conc. Schwefelsäure, in Salpetersäure und Königswasser lösliches Metall. Die Lösung in nicht



überschüssiger, kalter, verd. Salpetersäure enthält Oxydulsalz, $(NO_3)_2Hg_2$; die in überschüssiger, conc. und heisser Salpetersäure Oxydsalz, $(NO_3)_2Hg$ *); die in Königswasser das Chlorid, $HgCl_2$. — Die Quecksilberoxydulsalze sind theils löslich, theils unlöslich in Wasser; die löslichen reagiren sauer und zerfallen, wie z. B. das salpeters. Salz, mit viel Wasser unter Abscheidung von gelbem basischem Salz. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen Quecksilbersulfür, Hg_2S, das sich auch bei geringem Zusatz des Fällungsmittels sogleich schwarz abscheidet und leicht in Sulfid und Metall zerfällt; es ist unlöslich in Schwefelammonium, leicht löslich in Königswasser und geht durch Behandlung mit Salpetersäure in die unlösliche weisse Verbindung $2HgS + (NO_3)_2Hg$ über. *Salzsäure* und lösliche *Chlormetalle* fällen, auch aus sehr verd. Lösungen, weisses pulveriges Quecksilberchlorür (Calomel), Hg_2Cl_2, das durch ätzendes Kali oder Ammoniak sogleich schwarz wird. *Aetzende Alkalien* erzeugen in Quecksilberoxydulsalzen schwarze Niederschläge von Quecksilberoxydul, Hg_2O, welches schon am Licht oder beim Erwärmen in Metall und Oxyd zerfällt. *Ammoniak* erzeugt ebenfalls eine schwarze Fällung, die (neben Quecksilberoxydul und Quecksilber) aus salpeters. Quecksilberdiamin $NO_3(NH_2Hg_2)$ besteht. *Phosphors. Natron*, *Oxalsäure* und *Ferrocyankalium*


*) $Hg + SO_4H_2 = SO_4Hg + 2H_2O + SO_2$. — $3Hg_2 + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Hg_2 + 4H_2O + 2NO$. — $Hg_3 + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Hg + 4H_2O + 2NO$.



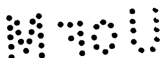
fällen sie weiss, *Ferridcyankalium* rothbraun, *Jodkalium* grüngelb, *chroms. Kali* ziegelroth. *Zinnchlorür* fällt anfangs weisses Quecksilberchlorür, das bei Ueberschuss des Fällungsmittels in graues metallisches Quecksilber übergeht. — Durch Kochen mit Salpetersäure verwandeln sich alle Quecksilberoxydulsalze in Oxydsalze.

Das *Quecksilberoxyd*, HgO, ist ein pomeranzengelbes oder ziegelrothes, in der Glühhitze in Metall und Sauerstoff zerfallendes, in Wasser nur sehr wenig lösliches, in Salzsäure, Salpetersäure und Blausäure leicht lösliches Pulver. Seine neutralen Salze sind farblos, die basischen gelb. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* geben, *in geringer Menge zugesetzt*, einen weissen Niederschlag, der eine Verbindung von Quecksilbersulfid mit unzersetztem Oxydsalz (z. B. $2HgS + HgCl_2$) ist; bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels geht dieser Niederschlag nach und nach in Quecksilbersulfid, HgS, über, indem er zuerst schmutzig braunroth, dann schwarz wird. Das Quecksilbersulfid ist spurweise löslich in gelbem Schwefelammonium in der Kälte, fast nicht in der Wärme; es ist unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure (wodurch es sich von allen anderen Schwefelmetallen unterscheidet), sehr leicht löslich aber in Königswasser, leicht löslich ferner in Schwefelkalium, bei Anwesenheit von freiem oder kohlens. Alkali. *Aetzkali* fällt gelbes Quecksilberoxyd, HgO; bei unzureichender Menge von Kali ist der Niederschlag braunes basisches Salz; aus sehr sauren Lösungen fällt auch überschüssiges Alkali nicht die

ganze Menge des Oxyds; *kohlens. Alkali* fällt rothbraunes, basisch kohlens. Salz; *Ammoniak* fällt eine weisse Amidverbindung; aus Quecksilberchlorid z. B. wird durch überschüssiges Ammoniak das auch als unschmelzbarer weisser Präcipitat bezeichnete Quecksilberamidochlorid, $(NH_2Hg)Cl$, abgeschieden*). *Kohlens. Ammoniak* verhält sich ähnlich, ebenso fixe ätzende und kohlens. Alkalien bei Gegenwart von Ammoniaksalzen; Cyanquecksilber, $HgCy_2$, ist durch Alkalien nicht zersetzbar, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. *Salzsäure* gibt in Quecksilberoxydsalzen keinen Niederschlag (Unterschied von den Oxydulsalzen); *Jodkalium* fällt zinnoberrothes Quecksilberjodid, HgJ_2, im Ueberschuss beider löslich. *Ferrocyankalium* erzeugt einen weissen Niederschlag, der bald unter Zersetzung blau wird; die Flüssigkeit enthält dann Cyanquecksilber. Wenig *Zinnchlorür* fällt (aus Sublimatlösung) weisses Quecksilberchlorür; ein Ueberschuss davon fällt in der Siedhitze alles Quecksilber als Metall, das sich, nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, durch Digestion mit conc. Salzsäure zu Kügelchen vereinigt. Schweflige, sowie phosphorige Säure fällen aus Quecksilberchloridlösung in gelinder Wärme Quecksilberchlorür, über $+ 60^0$ metallisches Quecksilber**). Ebenso, doch langsamer, wirkt ameisens. Alkali, aber nur bei Abwesenheit von alkalischen Chlormetallen, Salz-

*) $HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$.

**) $2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$. — $HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$. — $2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + SO_4H_2 + 2HCl$. — $HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg + SO_4H_2 + 2HCl$.



säure und Essigsäure. Kupfer, Eisen und Zink scheiden aus allen löslichen (und nicht zu viel Salpetersäure enthaltenden) Quecksilberverbindungen ebenfalls Metall ab, das auf blankem Kupfer einen grauen, beim Reiben glänzend metallisch werdenden und beim Erhitzen verschwindenden Fleck erzeugt. — Quecksilberchlorid verflüchtigt sich beim Kochen der wässrigen Lösung (oder auch einer salzsäurehaltigen Lösung anderer Quecksilberoxydsalze) theilweise mit den Wasserdämpfen; Gegenwart alkalischer Chlormetalle hindert die Verflüchtigung. — Salpeters. Quecksilberoxyd zeigt gegen manche Reagentien ein anderes Verhalten als Quecksilberchlorid. Während Oxalsäure, Cyankalium, phosphors. Natron, saures chroms. Kali letzteres nicht fällen, wird salpeters. Quecksilberoxyd durch alle diese Reagentien gefällt. Kohlens. Baryt wirkt auf Quecksilberchlorid nicht ein, fällt aber salpeters. Quecksilberoxyd vollständig als basisches Salz. Eisenvitriol verändert Quecksilberchlorid nicht, fällt aber metallisches Quecksilber aus der salpeters. Lösung. — Alle Quecksilberverbindungen ohne Ausnahme zerfallen, mit gepulverter Soda gemengt, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und in einem Glasröhrchen geglüht, in metallisches Quecksilber, das sich in Tröpfchen (bei kleinen Mengen mit der Lupe erkennbar) an den kälteren Theilen des Röhrchens absetzt und mit Joddampf in Berührung gebracht, in gelbes (später rothes) Quecksilberjodid übergeht. — Die Nachweisung des Quecksilbers ist hiernach leicht und sicher. Die Flüchtigkeit aller Quecksilberverbindungen,

die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in starker (salzsäurefreier) Salpetersäure unterscheiden es von jedem anderen Metall. Das Quecksilberoxydul trennt man von dem Quecksilberoxyd mittelst Salzsäure, in dem Filtrat erkennt man letzteres mittelst Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder metallischem Kupfer. Chlorsilber und Quecksilberchlorür trennt man leicht mittelst Ammoniak, worin sich ersteres löst, letzteres schwärzt; oder man behandelt sie mit Königswasser, in dem sich das Quecksilberchlorür in lösliches Chlorid verwandelt. Vom Chlorblei trennt man das Quecksilberchlorür durch viel heisses Wasser, worin sich ersteres löst. Vollständiger trennt man Quecksilber und Silber in der (das Quecksilber als Oxyd enthaltenden) Lösung mittelst Salzsäure oder Kochsalz, indem man in letzterem Falle essigs. Natron zusetzt, damit das Chlorsilber nicht quecksilberhaltig wird. Oder man fällt aus der, die salpeters. Oxyde enthaltenden Lösung das Silber durch Blausäure als Cyansilber, oder man neutralisirt mit Kali, versetzt mit überschüssigem Cyankalium und dann mit Salpetersäure, wo Cyansilber niederfällt und Cyanquecksilber gelöst bleibt, das durch Schwefelwasserstoff zerlegbar ist. Vom Bleioxyd trennt man das Quecksilberoxyd auch durch Fällen beider mit kohlens. Natron und Digeriren mit Cyankalium, wo sich Cyanquecksilber auflöst und alkalihaltiges kohlens. Bleioxyd zurückbleibt. — Einem Gemenge von Quecksilberoxyd, Zinnober und Mennige entzieht man mittelst Salpetersäure das Quecksilberoxyd und einen Theil des Bleioxyds (aus der



Lösung fällt man zuerst das Blei durch verd. Schwefelsäure und dann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür); dem Rückstand von Bleisuperoxyd und Zinnober entzieht man durch Erhitzen mit verd. Salzsäure oder durch Salpetersäure unter Zusatz von wenig Oxalsäure das Blei, der Zinnober bleibt ungelöst.

4. **Wismuth,** Bi = 210. — Findet sich gediegen, sowie als Wismuthocher, Bi_2O_3, Wismuthglanz, Bi_2S_3, und Tetradymit, Bi_2Te_3. — Röthlichweisses, sprödes, leicht schmelzbares Metall, unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Salpetersäure oder Königswasser zu salpeters. Salz, $(NO_3)_3Bi$, oder Chlorid, $BiCl_3$, in heisser conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure, zu schwefels. Salz, $(SO_4)_3Bi_2$. — Das *Wismuthoxyd*, Bi_2O_3, entsteht beim starken Glühen des Metalls an der Luft oder beim Erhitzen des salpeters. Salzes. Es ist ein citrongelbes, beim jedesmaligen Erhitzen dunkler werdendes, in Wasser nicht lösliches Pulver. Seine Salze sind farblos, ihre Lösungen werden, wenn nicht zu viel freie Säure zugegen ist, durch Wasser in niederfallendes weisses basisches Salz zerlegt*). Die freigewordene Säure hält stets noch etwas Oxyd gelöst; nur aus der möglichst neutralen salzs. Lösung wird bei Anwendung einer hinreichenden Wassermenge alles Wismuth als unlösliche basische Verbindung gefällt, wesshalb

---

*) z. B.: $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$. — $(NO_3)_3Bi + 2H_2O = NO_3Bi(OH)_2 + 2NO_3H$.

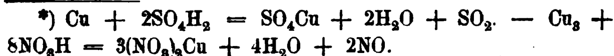
man bei Aufsuchung kleiner Mengen von Wismuth die Auflösung mit Salzsäure auf wenige Tropfen verdampft und diese in Wasser giesst. Das gefällte weisse Pulver ist unlöslich in Weinsäure oder Weinstein (Unterschied von Antimonoxyd). *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen braunes Schwefelwismuth, Bi_2S_3, im Ueberschuss des Schwefelammoniums unlöslich. *Ammoniak* und *Aetzkali* fällen weisses Hydroxyd, BiO.OH, im Ueberschuss unlöslich, beim Kochen mit letzterem gelb werdend. *Kohlens. Alkalien* fällen weisses basisch kohlens. Salz, im Ueberschuss nur sehr wenig löslich. *Chroms. Kali* fällt gelbes chroms. Wismuth, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Kali. Tropft man in eine klare Mischung von Zinnchlorür mit überschüssiger Kalilauge ein Wismuthsalz, so fällt schwarzes Wismuthoxydul, BiO, nieder. Zink fällt das Wismuth als schwammiges Metall. — Alle Wismuthverbindungen liefern mit Soda auf der Kohle spröde Metallkörner und einen gelben Beschlag; mit Jodkalium und Schwefel erhitzt geben sie ein rothes Sublimat.

Das Wismuth erkennt man am sichersten an der Fällbarkeit seiner Salze (namentlich des Chlorwismuths) durch Wasser; das gefällte basische Wismuthsalz ist unlöslich in Weinsäure, Kali und in Schwefelammonium. Vom Bleioxyd unterscheidet sich das Wismuthoxyd durch seine Unlöslichkeit in Kali und durch die Fällbarkeit des ersteren durch Schwefelsäure. Diese Säure dient desshalb zur vollständigen Trennung beider Metalle in salpeters. Lösung; das beste Fällungs-

mittel des Wismuthoxyds ist kohlens. Ammoniak in der Siedhitze; nach dem Glühen des Niederschlags bleibt Oxyd. Vom Schwefelquecksilber unterscheidet sich das Schwefelwismuth durch seine Löslichkeit in Salpetersäure.

5. **Kupfer,** Cu = 63,4. — Findet sich gediegen, sowie als Oxydul im Rothkupfererz, als kohlens. Salz im Malachit und Kupferlasur, als Sulfür im Kupferglanz, in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen im Kupferkies, Bournonit, Fahlerz u. s. w. und ist spurweise sehr verbreitet. — Gelbrothes, sehr dehnbares, erst in der Weissglühhitze schmelzendes Metall. Bedeckt sich an feuchter Luft nur langsam mit grünem basisch kohlens. Salz, rascher beim Glühen mit schwarzem Oxyd; ist bei Luftabschluss in verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure ganz unlöslich, aber langsam löslich in diesen Säuren, wie auch in Ammoniak, bei Luftzutritt unter Absorption von Sauerstoff. Heisse conc. Schwefelsäure löst es, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd. Die Lösung in diesen Säuren enthält die Oxydsalze, SO_4Cu, oder $(NO_3)_2Cu$*), die Lösung in Königswasser enthält Chlorid, $CuCl_2$.

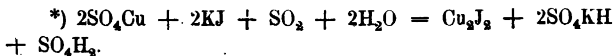
Das *Kupferoxydul*, Cu_2O, ist wasserfrei ein rothes, das Hydroxydul, $Cu_2(OH)_2$, ein pomeranzengelbes Pulver. Es entsteht beim Glühen von Oxyd mit Metall oder beim Kochen von Kupferoxydsalzen mit Zucker, arseniger Säure u. s. w., bei Gegenwart von

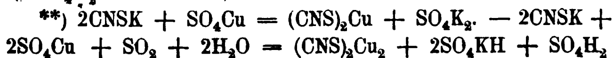

*) $Cu + 2SO_4H_2 = SO_4Cu + 2H_2O + SO_2$. — $Cu_3 + 8NO_3H = 3(NO_3)_2Cu + 4H_2O + 2NO$.

überschüssigem Alkali. Mit Schwefelsäure zerfällt es in Metall und in Kupferoxydsalz, mit Salzsäure in weisses Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, das sich wenig in Wasser, leichter in Salzsäure löst. Seine fast farblosen Auflösungen in Säuren und in Ammoniak gehen an der Luft sehr schnell in blaue oder grüne Oxydverbindungen über.

Das *Kupferoxyd*, CuO, ist wasserfrei ein schwarzes, als Hydroxyd, $Cu(OH)_2$, grünlichblaues, in Wasser unlösliches, in fast allen Säuren lösliches Pulver. Seine Salze sind wasserfrei fast weiss, wasserhaltig grün oder blau. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen daraus schwarzes, an der Luft leicht oxydirbares Kupfersulfid, CuS, löslich in Cyankalium, unlöslich in Salzsäure und in Schwefelkalium, nur sehr wenig löslich in Einfach-, reichlicher in Mehrfach- Schwefelammonium; in der Siedhitze gefällt ist es weit weniger leicht oxydirbar. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht es in Kupfersulfür, Cu_2S, über. *Aetzkali* fällt in der Kälte grünlichblaues Hydroxyd, in der Siedhitze schwarzes Oxyd; *Ammoniak* fällt anfänglich grünliches basisches Salz, dann blaues Hydroxyd, das sich im Ueberschuss mit schön lasurblauer Farbe wieder löst, welche Farbe in nicht zu dünner Flüssigkeitsschicht noch bei 100,000facher Verdünnung bemerkbar ist. *Kohlens. Ammoniak* verhält sich ähnlich. *Cyankalium* fällt gelbgrünes Kupfercyanürcyanid, Cu_3Cy_4, im Ueberschuss löslich und beim Erwärmen in Cyanür, Cu_2Cy_2, übergehend. *Jodkalium* fällt (bei Gegenwart von schwefliger Säure oder Eisenoxydulsalzen) alles

Kupfer als weisses Jodür, Cu_2J_2, löslich in unterschwefligs. Natron und bei Luftzutritt in Ammoniak*). *Ferrocyankalium* fällt, auch in sehr verdünnter Lösung, braunrothes Ferrocyankupfer, $FeCy_2 + 2CuCy_2$, unlöslich in Salzsäure, löslich in Ammoniak, zersetzbar durch Kali unter Abscheidung von Kupferhydroxyd. Schwefelcyankalium fällt aus conc. Kupferoxydlösungen schwarzes leicht zersetzbares Kupfersulfocyanid, $(CNS)_2Cu$, bei Gegenwart von schwefliger Säure dagegen weisses, in Wasser ganz unlösliches Kupfersulfocyanür, $(CNS)_2Cu_2$**), das beim Glühen mit Schwefel in Kupfersulfür, Cu_2S, übergeht. Eisen und Zink fällen das Kupfer aus seinen Lösungen bei Gegenwart von freier Salzsäure als Metall; bringt man ein Zinkkorn in eine etwas freie Salzsäure enthaltende Kupferlösung, die sich in einer Platinschale befindet, so scheidet sich auf dem Platin rothes metallisches Kupfer ab, das noch bei sehr grosser Verdünnung wahrnehmbar ist. — Chlorsilber, an einem Eisendraht mit einer kupferhaltigen Substanz erhitzt, färbt die Flamme azurblau. — *Borax* und *Phosphorsalz* geben mit Kupferoxydverbindungen schön grüne Perlen, die in der Reductionsflamme (auf Zinnzusatz) braunroth werden. Mit Soda und Cyankalium auf der Kohle behandelt, liefern sie kupferrothe Metallflitter, von denen man die kleinsten Spuren auffindet, wenn


*) $2SO_4Cu + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2SO_4KH + SO_4H_2$.


**) $2CNSK + SO_4Cu = (CNS)_2Cu + SO_4K_2$. — $2CNSK + 2SO_4Cu + SO_2 + 2H_2O = (CNS)_2Cu_2 + 2SO_4KH + SO_4H_2$

die geschmolzene Masse im Achatmörser mit Wasser geschlämmt wird.

Die Löslichkeit des Kupferoxyds in Ammoniak mit tiefblauer Farbe, sein Verhalten zu Ferrocyankalium in saurer Lösung, sowie das gegen Soda und Cyankalium auf der Kohle lassen das Kupfer leicht nachweisen. Kupferchlorür reducirt Eisenchlorid schon in der Kälte zu Eisenchlorür, wonach Zusatz von Schwefelcyankalium keine Röthung mehr bewirkt; Jodsäure wird durch Kupferchlorür unter Abscheidung von Jod zersetzt. Dieses Verhalten, sowie das gegen ammoniakalische Silberlösung (S. 97), kann zur Erkennung von Kupferoxydul neben Oxyd benützt werden; bei der Prüfung eiweisshaltiger Lösungen ist nur Jodsäure anwendbar. — Von den Metallen der vorhergehenden Gruppen wird das Kupfer in saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff (am besten in der Siedhitze) getrennt. Das Schwefelkupfer ist mit Schwefelwasserstoffwasser zu waschen. — Silber trennt man vom Kupfer durch Salzsäure, Wismuth durch kohlens. Ammoniak oder durch Cyankalium, worin das Wismuthoxyd unlöslich ist, Quecksilber durch Behandeln der Schwefelmetalle mit Salpetersäure, vollständiger durch Glühen für sich oder in Chlorgas.

6. **Cadmium**, Cd = 112. — Nur selten in Verbindung mit Schwefel, als Greenockit vorkommend, häufiger als Begleiter des Zinks, namentlich im schlesischen Galmei und in der Blende. — Weisses, geschmeidiges, leicht schmelzbares Metall, flüchtiger als Zink und wie dieses beim Erhitzen an der Luft zu

Oxyd, aber mit braunem Rauch, verbrennend. Löst sich, unter Entwickelung von Wasserstoff, langsam in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, leichter in Salpetersäure oder Königswasser. Die Lösungen enthalten die dem Oxyd, CdO, entsprechenden Salze. — Die Cadmiumsalze sind farblos, meist in Wasser, alle in Salzsäure löslich. *Schwefelwasserstoff* fällt, auch aus stark saurer Lösung, anfangs citrongelbes, dann pomeranzengelbes Schwefelcadmium, CdS, unlöslich in Schwefelammonium, in ätzenden Alkalien und in Cyankalium; *Aetzkali* fällt weisses Hydroxyd, $Cd(OH)_2$, unlöslich im Ueberschuss; *Ammoniak* bewirkt denselben Niederschlag, ein Ueberschuss löst ihn wieder auf, Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefelcadmium. *Kohlens. Alkalien*, auch *kohlens. Ammoniak* fällen weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht lösliches kohlens. Cadmium, CO_3Cd. *Phosphors.* und *oxals.* Alkalien geben weisse, in Wasser unlösliche, in Ammoniak lösliche Niederschläge. *Ferrocyankalium* gibt einen weissen, *Ferridcyankalium* einen gelben Niederschlag, beide sind löslich in Salzsäure; das *Cyancadmium* löst sich in Cyankalium auf, Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefelcadmium. *Zink* fällt das Metall in Dendriten. — Alle Cadmiumverbindungen liefern mit Soda und Cyankalium auf der Kohle geglüht einen braunrothen Beschlag von Oxyd, und auf dem Kohlenstäbchen in der oberen Reductionsflamme der Bunsen'schen Lampe erhitzt an einer dicht darüber gehaltenen Porzellanschale einen schwarzen Beschlag von Metall, der in verd. Salpetersäure leichtlöslich und durch das Ver-

halten der Lösung zu Schwefelwasserstoff charakterisirt ist (sehr empfindliche Reaction).

Von den Metallen der vorhergehenden Gruppen trennt man das Cadmium durch Schwefelwasserstoff in angesäuerter Auflösung; von dem Kupfer unterscheidet es sich (ausser durch die Farbe der Salze) durch die Löslichkeit seiner Jodverbindung, durch die Unlöslichkeit seines kohlens. Salzes in überschüssigem kohlens. Ammoniak und die Unlöslichkeit seines Schwefelmetalls in Cyankalium und die Löslichkeit desselben in kochender verd. Schwefelsäure (1 Th. Säure, 5 Th. Wasser), worin Schwefelkupfer unlöslich ist. Vom Blei, Wismuth und Quecksilber unterscheidet sich das Cadmium durch die Löslichkeit seines Oxyds in Ammoniak; vom Blei und Silber ausserdem dadurch, dass seine Salze weder durch Schwefelsäure, noch durch Salzsäure, vom Wismuth, dass sie nicht durch Wasser gefällt werden; vom Schwefelquecksilber unterscheidet sich das Schwefelcadmium durch seine Löslichkeit in conc. Salzsäure und in Salpetersäure. — Zinkerze digerirt man, zur Nachweisung des Cadmiums, mit Königswasser, verdünnt mit Wasser, sättigt mit Schwefelwasserstoff, löst den mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fällt mit kohlens. Ammoniak im Ueberschuss und digerirt gelinde. Bei Abwesenheit von Blei und Wismuth besteht der Niederschlag nur aus kohlens. Cadmium; die überstehende Flüssigkeit enthält das Zink.

7. [**Palladium**, Pd = 106,6.] — Findet sich in den Platinerzen und im brasilianischen Goldstaub. — Dem Platin ähnliches, beim Erhitzen an der Luft bläulich anlaufendes, in höherer Temperatur aber wieder weiss werdendes Metall, welches durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, dass es sich in der Weingeistflamme mit Russ belegt und dass es eine reichliche Menge von Wasserstoff in sich verdichtet, wenn es im Wasserstoffstrom erkaltet, oder mit dem Gas im Entstehungszustand in Berührung kommt. Es löst sich in conc. Salpetersäure, leichter in Königswasser und nur schwierig in conc. Salzsäure oder Schwefelsäure. Die rothbraune, Palladiumoxydul, PdO, oder das Chlorür, $PdCl_2$, enthaltende Lösung wird durch *Schwefelwasserstoff* als schwarzbraunes Palladiumsulfür, PdS, gefällt, unlöslich in Schwefelammonium, leicht löslich in Königswasser. *Jodkalium* erzeugt, bei grosser Verdünnung erst nach einiger Zeit, einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, PdJ_2, das in Wasser ganz unlöslich ist und sich desshalb zur quantitativen Bestimmung des Jods eignet. *Cyanquecksilber* fällt gelblichweisses Palladiumcyanür, $PdCy_2$, löslich in Cyankalium, in Ammoniak und in conc. Salzsäure. *Ammoniak* erzeugt in nicht zu verd. Lösungen des Palladiumchlorürs eine fleischrothe Fällung einer Amidverbindung, die sich in überschüssigem Ammoniak wieder löst und daraus durch Salzsäure als citrongelbes Chlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, wieder abgeschieden wird. Zink, Eisen, schweflige Säure und besonders leicht ameisens. Salze scheiden aus Palladiumsalzen Metall

ab; Zinnchlorür ruft, bei Anwesenheit von freier Salzsäure, eine aus Roth oder Braun in Grün übergehende Färbung hervor.

8. [**Rhodium**, Rh = 104,4.] — In geringer Menge im Platinerz enthalten. — Grauweisses, geschmeidiges, äusserst schwer schmelzbares Metall, welches nur in seiner Legirung mit Platin oder Kupfer von Königswasser gelöst wird. Durch Glühen mit Kali und Salpeter wird es zu braunem, in Säuren unlöslichen Oxyd, RhO_2, oxydirt; beim anhaltenden Schmelzen mit saurem schwefels. Kali wird es als schwefels. Rhodiumsesquioxyd-Kali löslich; beim Glühen des mit Kochsalz gemengten Metalls im Chlorstrom bildet sich das mit rother Farbe in Wasser lösliche Doppelsalz, $Rh_2Cl_6 + 6NaCl$, aus welchem durch Schwefelwasserstoff, jedoch erst bei längerer Einwirkung in der Wärme, braunes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelrhodium, Rh_2S_3, gefällt wird. In der mit etwas Kalilauge versetzten Lösung bewirken einige Tropfen Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur einen schwarzen Niederschlag von metallischem Rhodium.

9. [**Ruthenium**, Rū = 104,4.] — Im Osmium-Iridium, in kleiner Menge in den Platinerz-Rückständen und als Laurit, Ru_2S_3, im Platinerz von Borneo. — Dem Iridium ähnliches, sprödes, äusserst strengflüssiges Metall, in Säuren ganz unlöslich, kaum angreifbar durch Königswasser; durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlors. Kali oder Salpeter entsteht ruthenigs. Kali, RuO_4K_2, dessen orangefarbene, die

Haut schwärzende Lösung durch Salpetersäure unter Abscheidung von schwarzem Sesquioxyd, durch Chlor unter Verflüchtigung des gelben, krystallinischen, nach salpetriger Säure riechenden, leicht veränderlichen Anhydrids, RuO_4, zersetzt wird. Die orangerothe Lösung des Sesquioxyds in Salzsäure färbt sich mit Schwefelwasserstoff zuerst blau, während erst nach einiger Zeit braunes Schwefelmetall gefällt wird; Schwefelcyankalium erzeugt (bei Abwesenheit anderer Platinmetalle) eine purpurrothe, beim Erhitzen violette Färbung.

10. [**Osmium**, Os = 199,2]. — Hauptsächlich als Osmium-Iridium im Platinerz. — Vollkommen unschmelzbares schwarzes Pulver oder gesinterte, bläulich metallisch glänzende spröde Masse, die beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von stechend riechender, die Augen stark angreifender Osmiumsäure, OsO_4, verbrennt. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Behandlung des fein zertheilten Metalls mit Salpetersäure oder Königswasser, beim Schmelzen mit Salpeter oder beim Glühen in feuchtem Chlorgas. Die wässrige, nicht sauer reagirende, den gleichen chlorähnlichen Geruch besitzende Lösung wird erst bei Zusatz einer Säure durch Schwefelwasserstoff als braunes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelosmium gefällt; mit schwefliger Säure färbt sie sich gelb, dann braun und zuletzt blau; leicht oxydirbare Metalle, Eisenvitriol und Ameisensäure scheiden schwarzes metallisches Osmium ab. Die wässrige Lösung des (beim Glühen eines Gemenges von Osmium und Chlornatrium

in trockenem Chlorgas entstehenden) Natrium-Osmium-Chlorids, $OsCl_4$, 2NaCl, färbt sich beim Erwärmen mit Gerbsäure dunkelblau.

II. Metalle der zweiten Unterabtheilung der fünften Gruppe.

1. **Antimon**, Sb = 122. — Findet sich vorzugsweise in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3, und neben Arsen, Blei, Kupfer, Silber u. s. w. in vielen anderen Schwefelmetallen. — Weisses, krystallinisches, sprödes, leicht schmelzbares Metall. Verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, verbrennt aber beim Erhitzen mit weissem geruchlosem Rauch zu Oxyd. Unlöslich in Salzsäure, leichtlöslich in Königswasser zu Chlorür oder Chlorid; wird durch Salpetersäure in ein weisses, in der Säure fast unlösliches Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, durch heisse conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefels. Antimonoxyd verwandelt.

Das *Antimonoxyd*, Sb_2O_3, ist weiss, krystallinisch, schmelzbar, in der Glühhitze flüchtig, leicht in Salzsäure oder Weinsäure, nicht in Salpetersäure löslich. Mit Jodkalium und Salzsäure erhitzt löst es sich, ohne Freiwerden von Jod, zu einer gelblichen Flüssigkeit. Erwärmt man es gelinde mit einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak, so verwandelt es sich unter Ausscheidung von schwarzem Silberoxydul in Antimonsäure; ebenso erzeugt salpeters. Silber in einer Lösung des Antimonoxyds in ätzendem Alkali einen schwarzen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Goldchlorid

wird durch Antimonchlorür, bei Gegenwart von freier Salzsäure, unter Abscheidung von metallischem Gold reducirt. — Die nur wenig beständigen Salze des Antimonoxyds werden durch viel Wasser in sich abscheidendes weisses basisches Salz und in eine saure noch Antimonoxyd haltende Lösung zersetzt*); Weinsäure verhindert diese Zersetzung. — *Schwefelwasserstoff* fällt die eine freie Säure enthaltenden Antimonoxydsalze vollständig als orangerothes, amorphes Antimonsulfür, Sb_2S_3, leicht löslich in Schwefelammonium oder ätzendem Alkali**), nur wenig löslich in Ammoniak, unlöslich in zweifach kohlens. Ammoniak, in verd. Säuren und in saurem schwefligs. Alkali. In conc. Salzsäure löst es sich in der Wärme unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Antimonchlorür***). Eine verd. Lösung von weins. Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) wird durch Schwefelwasserstoff nur orangeroth gefärbt, bei Säurezusatz aber gefällt. — *Aetzende* und *kohlens. Alkalien* sowie *Ammoniak* und *kohlens. Ammoniak* fällen weisses amorphes Antimonhydroxyd, $Sb(OH)_3$, löslich im Ueberschuss des ätzenden Alkalis, unlöslich in Ammoniak und schon beim Sieden der Flüssigkeit in wasserfreies Oxyd übergehend. —

---

*) $4SbCl_3 + 5H_2O = 2SbOCl + Sb_2O_3 + 10HCl$.

**) Die Lösung des Antimonsulfürs in gelbem Schwefelammonium enthält das Sulfantimoniat, $SbS_4(NH_4)_3$; die in ätzendem oder kohlens. Alkali enthält Sulfantimonit neben Antimonoxyd-Alkali, nach der Gleichung: $Sb_2S_3 + 4KHO = SbS_3K_3 + SbKO_2 + 2H_2O$.

***) $Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$.

Metallisches Zink, auch Eisen und Zinn, fällen aus Antimonchlorür metallisches Antimon als Pulver, oder wenn der Versuch mit Zink in einer Platinschale ausgeführt wird, als schwarzen matten, am Platin fest haftenden Ueberzug (charakteristischer Unterschied von Arsen- und Zinnverbindungen); bei freier Salzsäure (im Marsh'schen Apparate) entwickelt sich ausserdem geruchloses Antimonwasserstoffgas, SbH_3, das beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre an den kälteren Stellen einen metallisch glänzenden Ring von Antimon absetzt, der bei stärkerem Erhitzen im Wasserstoffstrom, bevor er sich verflüchtigt, zu kleinen glänzenden, mit der Lupe erkennbaren Kügelchen *schmilzt* und dabei *keinen Knoblauchgeruch* entwickelt. Hält man eine Porzellanfläche in die grünlichweisse Flamme des ausströmenden Gases, so bilden sich Flecke, die schwärzer und weniger glänzend sind, als die von Arsen, und die beim Auftropfen einer conc. und alkalischen Lösung von unterchlorigs. Natron sich nicht verändern. Mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig bei gelinder Wärme eingetrocknet, hinterlassen sie einen weissen Fleck, der, mit wenig salpeters. Silberoxyd-Ammoniak betropft, schwarz wird; in einem Gemisch von einem Tropfen Salpetersäure und einem Tropfen Salzsäure lösen sie sich völlig auf, und die vorsichtig durch Verdunsten vom Säureüberschuss befreite Lösung gibt mit Zink auf Platin einen schwarzen Fleck (s. oben); durch Schwefelwasserstoffwasser wird sie orangefarben gefällt. Mit Schwefelammonium benetzt und gelinde verdunstet werden sie

orange. Leitet man durch die einen Antimonspiegel enthaltende Glasröhre unter Erhitzen Schwefelwasserstoffgas, so verwandelt er sich in *schwarzes* oder theilweise *orangerothes* Schwefelantimon, welches durch darüber geleitetes salzs. Gas als Antimonchlorür und Schwefelwasserstoff verflüchtigt wird. — In langsamem Strome durch eine Lösung von salpeters. Silber geleitet, zerfällt der Antimonwasserstoff vollständig unter Abscheidung von schwarzem, mit metallischem Silber gemengtem Antimonsilber, $SbAg_3$, dem man das Antimon durch heisse wässrige Weinsäure entziehen kann.

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Antimon entstehende oder durch Zersetzung des antimons. Kalis, SbO_3K, mit Salpetersäure erhaltene *Antimonsäure*, SbO_3H, ist ein weisses, in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure unlösliches, in Kalilauge, Weinsäure und conc. Salzsäure lösliches und aus der salzs. Lösung durch Wasser fällbares Pulver. Ihre Salze sind fast alle in Wasser schwerlöslich oder unlöslich. — Die beim Vermischen von Antimonchlorid mit Wasser sich ausscheidende oder als Kalisalz, $Sb_2O_7K_4$, beim Schmelzen von Antimonsäure mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat entstehende *Metaantimonsäure*, $Sb_2O_7H_4$, ist in Ammoniak und viel kaltem Wasser langsam löslich und daraus als weisses Pulver durch Säuren wieder fällbar. Das metaantimons. Kali, $Sb_2O_7K_4$, zerfällt beim Behandeln mit reinem Wasser in Kalihydrat und in saures metaantimons. Kali, $Sb_2O_7H_2K_2 + 6H_2O$, welches sich als ein in Wasser schwerlösliches, körnig krystallinisches Pulver ab-

scheidet*). Die wässrige Lösung dieses letzteren Salzes gibt mit Natronsalzen sogleich einen körnig krystallinischen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag von saurem metaantimons. Natron, $Sb_2O_7H_2Na_2 + 6H_2O$. — Das beim Erhitzen der Antimonsäuren entstehende *Antimonsäure-Anhydrid*, Sb_2O_5, ist ein blass citrongelbes, unschmelzbares, nicht in Wasser, aber in Salzsäure lösliches Pulver, welches in der Glühhitze unter Abgabe von Sauerstoff in antimons. Antimonoxyd, Sb_2O_4, übergeht. Die Lösung der Antimonsäure in Salzsäure gibt mit Goldchlorid keine Fällung und wird durch Eisenchlorür nicht reducirt; mit Zinnchlorür gelinde erwärmt entsteht Antimonchlorür. Die Lösung in einem Alkali gibt mit salpeters. Silber einen gelblichweissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von antimons. Silber. Erwärmt man Antimonsäure oder antimons. Antimonoxyd mit reinem Jodkalium und Salzsäure, so ensteht eine dunkelbraune, freies Jod enthaltende Lösung**). Mit Zink und Salzsäure geben

*) Man erhält dieses, als Reagens auf Natronsalze dienende Salz durch Eintragen eines Gemenges von gleichen Th. Brechweinstein und Salpeter in einen glühenden Tiegel und Behandeln der, während $^1/_4$ Stunde in glühendem Schmelzen erhaltenen und wieder erkalteten Masse mit warmem Wasser. Die abgegossene Lösung wird verdampft und die beim mehrtägigen Stehen sich bildende teigartige Salzmasse mit dem dreifachen Vol. kalten Wassers behandelt, wo sich das saure metaantimons. Kali als feines körniges Pulver abscheidet.

**) $SbCl_5 + SnCl_2 = SbCl_3 + SnCl_4$. — $SbO_3H + 5KJ + 5HCl = SbJ_3 + 5KCl + 3H_2O + J_2$ oder $Sb_2O_5 + 10KJ + 10HCl = 2SbJ_3 + 10KCl + 5H_2O + J_4$.

beide auf Platin dieselbe Reaction wie Antimonchlorür (S. 116). *Schwefelwasserstoff* fällt aus der Lösung der Antimonsäure in Salzsäure orangerothes Antimonsulfid, Sb_2S_5, leicht löslich in der Wärme in ätzendem Alkali und in Ammoniak*), nur wenig löslich in zweifach-kohlens. Ammoniak. In conc. Salzsäure löst es sich in der Wärme unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zu Antimonchlorür**).

Schmilzt man eine Antimonverbindung mit Soda und Cyankalium auf der Kohle, so bilden sich spröde Metallkörner, die sich vor dem Löthrohr mit geruchlosem, weissem Rauch verflüchtigen; gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit leicht flüchtigem, weissem Antimonoxyd. Enthielt das Antimon Arsen, so riecht der Rauch knoblauchartig, bei einem Gehalt an Kupfer, Blei oder Eisen bleiben diese Metalle nach der Verflüchtigung des Arsens als Oxyde zurück, wenn der Versuch auf einer nicht reducirend wirkenden Unterlage (Knochenasche) ausgeführt wird.

Von den Metallen der vorhergehenden Gruppen trennt man das Antimon in saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff; von den Metallen der 1. Abth. der V. Gruppe durch Digestion der durch Schwefelwasserstoff ausgefällten Schwefelmetalle (oder auch der Oxyde) mit gelbem Schwefelkalium oder Schwefel-

*) Die Lösung des Antimonsulfids in Kali enthält Sulfantimoniat neben antimons. Kali, nach der Gleichung: $4Sb_2S_5 + 18KHO = 5SbS_4K_3 + 3SbO_3K + 9H_2O$.

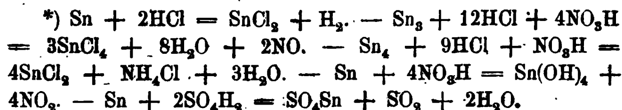
**) $Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + S_2$.

ammonium und Ausfällung des Schwefelantimons aus dem Filtrat durch eine verd. Säure. Natürliche Verbindungen des Schwefelantimons mit basischen Schwefelmetallen, wie Zinkenit, PbS,Sb_2S_3, Bournonit, $3Cu_2S$, $Sb_2S_3 + 6PbS, 2Sb_2S_3$, oxydirt man mit Salpetersäure, übersättigt mit Kali und digerirt mit gelbem Schwefelkalium, oder man schmilzt die Verbindung mit 3 Th. wasserfreiem kohlens. Natron und 2 Th. Schwefel im bedeckten Porzellantiegel und behandelt die erkaltete Masse mit heissem Wasser, wo Schwefelblei und Schwefelkupfer zurückbleiben. Rothgültigerz, $3Ag_2S, Sb_2S_3$, zerlegt man durch Erhitzen in Chlorgas, wo Antimon und Schwefel als Chloride sich verflüchtigen und Chlorsilber zurückbleibt. Grauspiessglanzerz oder käufliches krystallinisches Schwefelantimon löst sich im feingepulverten Zustande in rauchender Salzsäure, leichter unter Zusatz von etwas chlors. Kali oder wenig Salpetersäure. — Die Trennung des Antimons von ihm verwandten Metallen, namentlich vom Arsen, beruht auf der Unlöslichkeit des sauren metaantimons. Natrons. Man erhitzt die mit 4 Th. salpeters. Natron und 2 Th. wasserfreiem kohlens. Natron innig gemengte Antimonverbindung im Porzellantiegel bis zum völligen Weisswerden der Masse und behandelt nach dem Erkalten mit Wasser oder besser mit stark verd. Weingeist; der ungelöst bleibende Rückstand enthält alles Antimon als saures metaantimons. Natron, $Sb_2O_7H_2Na_2$, während das Arsen als arsens. Alkali in Lösung geht.

2. **Zinn**, $Sn = 118$. — Findet sich fast nur als Oxyd, SnO_2, im Zinnstein. — Fast silberweisses, weiches

und dehnbares, krystallinisches, in Berührung mit Luft und Wasser unveränderliches Metall. Schmilzt leicht, bedeckt sich dabei mit einer grauen Haut, verbrennt in der Weissglühhitze mit weisser Flamme zu Oxyd, die Kohle weiss beschlagend. Löst sich in conc. Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung als Chlorür, $SnCl_2$, in überschüssigem stärkeren Königswasser als Chlorid, $SnCl_4$, in kalter verd. Salpetersäure oder verd. Königswasser, ohne Gasentwickelung und unter Bildung von Ammoniaksalz als Oxydul oder Chlorür, und wird von conc. Salpetersäure zu in der Säure unlöslicher Metazinnsäure, $Sn(OH)_4$, oxydirt, von conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure in lösliches schwefels. Oxydulsalz, SO_4Sn, verwandelt*). Im Chlorstrom verbrennt es zu Chlorid.

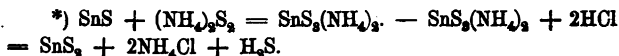
Die dem Oxydul, SnO, entsprechenden Zinnsalze — das gebräuchlichste ist das Chlorür — sind farblos, theils in Wasser, theils in Salzsäure löslich; sie nehmen an der Luft rasch Sauerstoff auf unter Ausscheidung von weissem Oxyd oder Oxychlorid. *Schwefelwasserstoff* fällt aus der neutralen oder angesäuerten Lösung dunkelbraunes Zinnsulfür, SnS, kaum löslich in farblosem Einfach-Schwefelammonium, aber leicht löslich in gelbem Mehrfach-Schwefelammonium, unter Bildung von Zinnsulfid-Schwefelammonium, $SnS_3(NH_4)_2$;

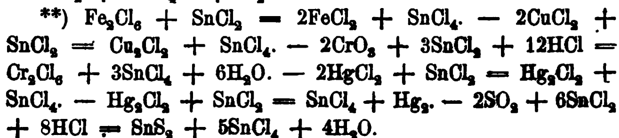


*) $Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$. — $Sn_3 + 12HCl + 4NO_3H = 3SnCl_4 + 8H_2O + 2NO$. — $Sn_4 + 9HCl + NO_3H = 4SnCl_2 + NH_4Cl + 3H_2O$. — $Sn + 4NO_3H = Sn(OH)_4 + 4NO_2$. — $Sn + 2SO_4H_2 = SO_4Sn + SO_2 + 2H_2O$.

Säuren fällen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid*). Ammoniak, sowie fixe ätzende und kohlens. Alkalien fällen weisses Hydroxydul, $Sn(OH)_2$, leicht löslich in Kalilauge, unlöslich in Ammoniak und in kohlens. Alkali. Die Lösung in Aetzkali setzt beim Kochen metallisches Zinn ab, unter Bildung von löslichem zinns. Kali, SnO_3K_2; bei langsamem Verdampfen scheidet sich schwarzes krystallinisches Zinnoxydul ab; tropft man in dieselbe die Lösung eines Wismuthoxydsalzes, so entsteht sogleich ein grauschwarzer Niederschlag von Wismuthoxydul. — Das Zinnchlorür ist ein energisches Reductionsmittel; es entzieht dem Wasser rasch den absorbirten Sauerstoff, verwandelt Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze in Oxydulsalze und Chromsäure in Chromchlorid; es fällt aus Quecksilberchlorid weisses Quecksilberchlorür, welches bei überschüssigem Zinnchlorür in graues Metall übergeht; selbst schweflige Säure wird durch Zinnchlorür in der Wärme bei Gegenwart von viel Salzsäure unter Fällung von gelbem Zinnsulfid reducirt**).

Das Zinnsäureanhydrid, SnO_2, ist ein weisses, unschmelzbares, beim Erhitzen dunkelgelb werdendes Pulver, welches in Wasser und, nach dem Glühen,


*) $SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_3(NH_4)_2$. — $SnS_3(NH_4)_2 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S$.


**) $Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$. — $2CuCl_2 + SnCl_2 = Cu_2Cl_2 + SnCl_4$. — $2CrO_3 + 3SnCl_2 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 3SnCl_4 + 6H_2O$. — $2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$. — $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2$. — $2SO_2 + 6SnCl_2 + 8HCl = SnS_2 + 5SnCl_4 + 4H_2O$.

auch in Säuren, namentlich in Salpetersäure unlöslich ist. Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn entstehende Metazinnsäure, $Sn(OH)_4$, ist in Salpetersäure unlöslich und verwandelt sich bei der Behandlung mit conc. Salzsäure in eine weisse Verbindung, die sich in reinem Wasser, aber nicht in der conc. Säure löst; ebenso bildet sie mit ätzendem Natron eine Verbindung, die sich nicht in Natronlauge, aber in Wasser löst. Die aus Zinnchlorid mittelst Ammoniak oder kohlens. Natron gefällte Zinnsäure, $SnO(OH)_2$, ist dagegen frisch gefällt leicht löslich in Salzsäure, Salpetersäure und verd. Natronlauge. Aus der verd. Lösung des Chlorids scheidet sich beim Kochen, insbesondere bei Gegenwart eines schwefels. Alkalis, Zinnsäure aus, um so rascher, je weniger freie Säure zugegen ist. *Schwefelwasserstoff* fällt aus den sauren Lösungen hellgelbes Zinnsulfid, SnS_2, leicht löslich in Schwefelammonium und in ätzendem Alkali, schwer löslich in Ammoniak, kaum löslich in kohlens. Ammoniak oder saurem schwefligs. Alkali. Metallisches Zink scheidet aus den Lösungen der Zinnsalze bei Gegenwart von freier Salzsäure schwammiges Zinn ab, welches, wenn die Fällung in einer Platinschale geschieht, am Zink haftet und das Platin nicht schwärzt. (Unterschied von Antimon). Mit Soda und Cyankalium auf Kohle geschmolzen liefern alle Zinnverbindungen ductile Metallkörner, ohne Beschlag.

Von den Metallen der vorhergehenden Gruppen trennt man das Zinn in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff; vom Blei, Silber, Quecksilber, Kupfer,

Cadmium und Wismuth trennt man es durch Digestion der Schwefelverbindungen (oder auch der Oxyde) mittelst Schwefelammonium, oder (in Legirungen) durch conc. Salpetersäure, wo in überschüssiger Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure zurückbleibt; die Auflösung enthält die salpeters. Salze der anderen Metalle; vom Kupfer und Blei trennt man es auch durch Erhitzen in trocknem Chlorgas, wo Zinnchlorid abdestillirt. Neben dem Antimon erkennt man das Zinn, indem man beide durch Oxydation der Legirungen oder der Schwefelverbindungen mittelst Salpetersäure in Oxyde verwandelt und diese (nach dem Auswaschen) mit Weinsäure kocht, wo Zinnsäure zurückbleibt, die mit Soda und Cyankalium ein *ductiles* Metallkorn liefert; oder man löst beide in Salzsäure unter Zusatz von wenig chlors. Kali und giesst die Lösung auf ein in einer Platinschale befindliches Zinkkorn. Bei Anwesenheit von Antimon färbt sich das Platin schwarz, bei Anwesenheit von Zinn gibt die Lösung des vom Zink befreiten Metallschwamms in Salzsäure mit Sublimat eine Fällung von Calomel. — Zur vollständigeren (quantitativen) Trennung oxydirt man die Metalle (oder die Schwefelverbindungen) zuerst mit starker Salpetersäure und schmilzt die Oxyde mit überschüssigem Aetznatron und etwas salpeters. Natron im Silbertiegel, wo beim Behandeln mit Wasser (besser mit verd. Weingeist) saures metaantimons. Natron ungelöst bleibt, während zinns. Natron sich auflöst, das man abfiltrirt. Die Gegenwart des Zinnoxyduls, neben Zinnsäure, erkennt man an dem Verhalten des ersteren zu Quecksilberchlorid,

sowie an der braunen Farbe des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff. Die Trennung des Zinns und Antimons vom Arsen siehe bei diesem.

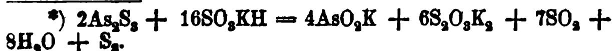
3. **Arsen**, As = 75. — Findet sich gediegen, in Verbindung mit Schwefel als Realgar, AsS, und Auripigment, As_2S_3, in Verbindung mit mehreren Metallen wie Eisen, Kobalt und Nickel und als arsens. Salz; es ist spurweise sehr verbreitet als Begleiter des Schwefels, Eisens, Kupfers, Zinns und Antimons und als Bestandtheil mancher Mineralquellen und deren ockerartiger Absätze. — Stahlgraues, krystallinisches oder amorphes Metall, bedeckt sich an feuchter Luft durch Sauerstoffaufnahme mit einer schwarzen Schicht, verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Verbreitung eines eigenthümlichen knoblauchartigen Geruchs; verbrennt, an der Luft zum schwachen Glühen erhitzt, mit bläulichweisser Flamme und weissem Rauche zu arseniger Säure; löst sich nicht in Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, wird durch Salpetersäure, je nach deren Concentration und der Dauer der Einwirkung zu arseniger Säure oder Arsensäure, durch Königswasser, durch Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali sowie durch Schmelzen mit Salpeter aber stets zu Arsensäure oxydirt. Im Chlorstrom verbrennt es zu flüchtigem Arsenchlorür, $AsCl_3$.

Die, nur als Anhydrid bekannte, *arsenige Säure*, As_2O_3, ist eine glasartige, amorphe, häufiger porzellanartige, krystallinische Masse oder, zerrieben, ein schweres weisses, körniges Pulver. Sie verflüchtigt sich, in einer Glasröhre erhitzt, mit geruchlosem Dampf

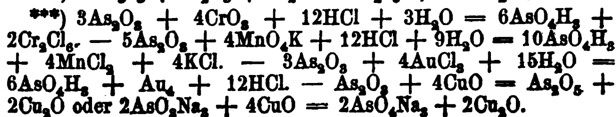
unter Bildung eines aus regulären Octaedern und Tetraedern gebildeten Anflugs; löst sich mit schwach saurer Reaction in etwa 50 Th. kaltem, in 10—12 Th. siedendem Wasser, leichter in Salzsäure oder in wässrigen Alkalien. Beim Kochen der Lösung in starker Salzsäure verflüchtigt sich Arsenchlorür. — Die wässrige Lösung der arsenigen Säure wird durch *Schwefelwasserstoff* nur gelb gefärbt; bei Gegenwart von Salzsäure entsteht sogleich ein Niederschlag von citronengelbem Arsensulfür, As_2S_3, unlöslich selbst in conc. Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak und kohlens. Ammoniak, in Schwefelammonium oder Schwefelkalium, sowie in ätzenden und kohlens. Alkalien*) und in heisser Salpetersäure. In saurem schwefligs. Kali löst es sich in der Siedhitze zu arsenigs. und unter-

*) Die Lösung in farblosem Einfach-Schwefelalkalimetall enthält ein Sulfosalz des Arsensulfürs (Sulfarsenit): $As_2S_3 + 3K_2S = 2AsK_3S_3$; die Lösung in gelbem Mehrfach-Schwefelalkalimetall enthält ein Sulfosalz des Arsensulfids (Sulfarseniat): $As_2S_3 + 3K_2S + S_2 = 2AsK_3S_4$. Aus diesen Lösungen des reinen Sulfarsenits oder Sulfarseniats wird das Arsen durch verdünnte Säuren wieder vollständig als Schwefelarsen ausgefällt: $2AsK_3S_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6KCl + 3H_2S$ oder $2AsK_3S_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S$. — Die Lösung des Arsensulfürs in fixen Alkalien oder Ammoniak enthält neben Sulfarsenit auch arsenigs. Salz: $As_2S_3 + 4KHO = AsK_3S_3 + AsKO_2$. Aus diesen Lösungen erfolgt die Ausfällung des Arsens durch Säuren (und ohne weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoff) nur unvollständig; ein kleiner Theil des Arsens bleibt in Lösung, sofern die Umsetzungen: $2AsK_3S_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6KCl + 3H_2S$ und $2AsKO_2 + 2HCl + 3H_2S = As_2S_3 + 2KCl + 4H_2O$ nicht vollkommen gleichzeitig stattfinden.

schwefligs. Kali unter Abscheidung von Schwefel*). Eine Beimengung von Schwefelantimon oder Schwefelzinn bleibt hierbei ungelöst. — Erwärmt man die Lösung des Arsensulfürs in Kalilauge mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelwismuth und gelöst bleibendes arsenigs. Kali**). Schwefelantimon und Schwefelzinn verhalten sich analog. — *Salpeters. Silber* erzeugt in der wässrigen Lösung der arsenigen Säure auf Zusatz von etwas Ammoniak einen gelben Niederschlag von arsenigs. Silber, AsO_3Ag_3, löslich in Salpetersäure, in Ammoniak sowie in Ammoniaksalz. Mit *schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak* entsteht ein gelblichgrüner, mit überschüssigem Kalkwasser ein weisser Niederschlag. Durch eine Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak wird die arsenige Säure nicht gefällt. *Chroms. Kali* färbt sich mit einer sauren Lösung der arsenigen Säure grün; *übermangans. Kali* entfärbt sich oder wird braungelb, unter Bildung von Arsensäure; *Goldchlorid* wird durch dieselbe unter Ausscheidung von metallischem Gold reducirt. — Erwärmt man eine Auflösung von arseniger Säure in ätzendem Alkali mit wenig schwefels. Kupfer, so scheidet sich aus der anfangs klaren blauen Lösung rothes Kupferoxydul ab***). — *Jod* wird von


*) $2As_2S_3 + 16SO_3KH = 4AsO_2K + 6S_2O_3K_2 + 7SO_2 + 8H_2O + S_3$.


**) $AsK_3S_3 + Bi_2O_3 + H_2O = Bi_2S_3 + AsKO_2 + 2KHO$.

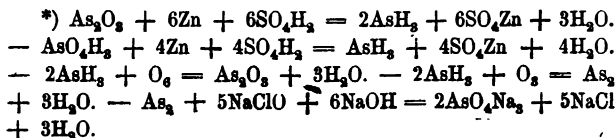

***) $3As_2O_3 + 4CrO_3 + 12HCl + 3H_2O = 6AsO_4H_3 + 2Cr_2Cl_6$. — $5As_2O_3 + 4MnO_4K + 12HCl + 9H_2O = 10AsO_4H_3 + 4MnCl_2 + 4KCl$. — $3As_2O_3 + 4AuCl_3 + 15H_2O = 6AsO_4H_3 + Au_4 + 12HCl$. — $As_2O_3 + 4CuO = As_2O_5 + 2Cu_2O$ oder $2AsO_3Na_3 + 4CuO = 2AsO_4Na_3 + 2Cu_2O$.

einer Lösung der arsenigen Säure in überschüssigem kohlens. Natron unter Bildung von arsens. Salz und Jodnatrium aufgenommen*). Der Punkt, wo beim Zutröpfeln der Jodlösung alle arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist, lässt sich an der Bläuung von zugefügtem Stärkekleister scharf erkennen. Hierauf beruht die volumetrische Bestimmung einerseits von arseniger Säure mittelst einer Jodlösung von bekanntem Gehalt, andererseits von Jod, Chlor u. s. w. mittelst arseniger Säure. — Erwärmt man eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mit blankem metallischem Kupfer, so bildet sich auf letzterem, auch bei grosser Verdünnung, ein stahlgrauer Ueberzug von Arsenkupfer. Zink scheidet aus der in einer Platinschale befindlichen sauren Lösung der arsenigen Säure braune Flocken ab, indem sich auf dem Platin entweder kein oder nur ein lockerer hellbrauner Anflug bildet.

Bringt man arsenige Säure (oder Arsensäure) in einem, zweckmässig mit einer Eingussröhre versehenen Wasserstoffentwickelungs-Apparat (Apparat von *Marsh*) mit Zink und verd. Schwefelsäure in Berührung, so entwickelt sich, neben Wasserstoff, auch gasförmiger Arsenwasserstoff, AsH_3. Das widrig riechende Gasgemenge verbrennt dann, entzündet, mit blauweisser Flamme zu Wasser und arseniger Säure, welche sich als weisser Rauch erhebt. Berührt man diese Flamme von oben mit einer kalten Fläche von ächtem Por-

*) $AsO_3Na_3 + 2NaOH + J_2 = AsO_4Na_3 + 2NaJ + H_2O$.

zellan, so erzeugen sich auf diesem — wenn auch nur Spuren von arseniger Säure zugegen waren — braune, stahlgraue oder fast schwarze, glänzende Flecke von metallischem Arsen, die beim Auftropfen einer conc. alkalischen Auflösung von unterchlorigs. Natron sogleich verschwinden*) und die sich auch in einem Tropfen heisser Salpetersäure als arsenige Säure oder Arsensäure klar lösen. Versetzt man diese salpeters. Lösung mit einem Tropfen salpeters. Silbers und hält dann dicht über die Stelle, ohne sie zu berühren, einen mit Aetzammoniak benetzten Glasstab, so färbt sich der Tropfen gelb, von arsenigs. Silber, oder bräunlichroth von arsens. Silber. Antimonflecke zeigen diese Reaction nicht. Bringt man Arsenflecke in eine Atmosphäre von feuchtem Chlorgas (aus Chlorkalk mit verd. Säure in der Kälte entwickelt), so verschwinden sie rasch; salpeters. Silber erzeugt dann auf derselben Stelle einen rothen Niederschlag (Chlorsilber und arsens. Silber). Antimonflecke verschwinden ebenfalls, geben aber einen weissen Niederschlag. — Erhitzt man das (durch eine schwerschmelzbare, etwa 1 Linie weite, am einen Ende zu einer Spitze ausgezogene Röhre von bleifreiem Glase ausströmende und zweckmässig durch Chlorcalcium getrocknete) Gas an dem mittleren Theil der Röhre zum


*) $As_2O_3 + 6Zn + 6SO_4H_2 = 2AsH_3 + 6SO_4Zn + 3H_2O$. — $AsO_4H_3 + 4Zn + 4SO_4H_2 = AsH_3 + 4SO_4Zn + 4H_2O$. — $2AsH_3 + O_6 = As_2O_3 + 3H_2O$. — $2AsH_3 + O_3 = As_2 + 3H_2O$. — $As_2 + 5NaClO + 6NaOH = 2AsO_4Na_3 + 5NaCl + 3H_2O$.

Glühen, so entsteht hinter der glühenden Stelle ein dunkler, anfangs bräunlicher, nachher spiegelnder Anflug von metallischem Arsen, der bei grösseren Mengen des Metalls allmählig undurchsichtig wird. Dieser Spiegel verflüchtigt sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom (leichter als der von Antimon) ohne vorher zu Kügelchen zu schmelzen und das ausströmende Gas erhält einen entschiedenen Knoblauchgeruch. Erwärmt man den Arsenspiegel, unter Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, so verwandelt er sich in leichtflüchtiges *gelbes* Schwefelarsen, das von salzs. Gas nicht zersetzt wird. — Arsenwasserstoff liefert, durch heisse, conc. Salpetersäure geleitet, lösliche Arsensäure; Antimonwasserstoff liefert einen weissen Niederschlag von Antimonsäure, die nach dem völligen Verjagen der freien Salpetersäure und Behandeln mit heissem Wasser ganz ungelöst bleibt; die wässrige Lösung zeigt die Reactionen der Arsensäure; beim Durchleiten eines Gemenges von Arsen- und Antimonwasserstoff durch salpeters. Silber wird alles Antimon als Antimonsilber, Ag_3Sb, gefällt, während alles Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibt und durch Neutralisiren mit Ammoniak als gelbes arsenigs. Silber, oder besser (nach der Entfernung des Silbers mittelst Salzsäure) durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausgefällt werden kann.

Der Dampf der arsenigen Säure wird durch glühende Kohle leicht reducirt, unter Abscheidung von metallischem Arsen*). Bringt man in das Ende einer

*) $2As_2O_3 + 3C = As_4 + 3CO_2$.

sehr engen Röhre ein Körnchen arseniger Säure und darüber einige etwa $^1/_2$ Zoll lange Splitter von frisch ausgeglühter Kohle, erhitzt nun den die Kohle enthaltenden Theil der Röhre horizontal in einer Gasflamme, mit der Vorsicht, dass die arsenige Säure erst in die Flamme gebracht wird, wenn die Kohle glüht, so setzt sich oberhalb der letzteren ein dunkler, metallisch glänzender Ring ab, der sich, durch Erhitzen in dem weiteren Theile der Röhre hin und her getrieben, in farblose, glänzende und verflüchtigbare Krystalle von arseniger Säure verwandelt. — Auch beim Glühen von arseniger Säure mit dem sechsfachen Gewicht eines vollkommen trockenen Gemenges von Cyankalium und kohlens. Natron in einer am einen Ende zur Kugel aufgeblasenen Glasröhre sublimirt alles Arsen als metallischer Ring, unter Bildung von cyans. Kali*). — Erhitzt man ein Körnchen arseniger Säure mit etwa dem doppelten oder dreifachen Gewicht trocknen essigs. Kali's in einer Glasröhre, so entwickelt sich der äusserst widrige Geruch des Kakodyloxyds (Alkarsins)**). — Destillirt man arsenige Säure (oder ein Gemenge derselben mit organischen Materien) mit Kochsalz und (nicht überschüssiger) conc. Schwefelsäure oder auch mit rauchender Salzsäure, so geht alles Arsen als Arsenchlorür über, welches im wässrigen Destillat als arsenige Säure leicht nachweisbar ist.

*) $As_2O_3 + 3CyK = 3CyKO + As_2$.

**) $4(CH_3 . CO_2K) + As_2O_3 = (CH_3)_4As_2O + 2CO_3K_2 + 2CO_2$.

Die *Arsensäure*, AsO_4H_3, ist eine weisse krystallinische, zerfliessliche Masse, die in gelinder Glühhitze in das glasartige Anhydrid, As_2O_5, übergeht, welches seinerseits in höherer Temperatur sich als arsenige Säure und Sauerstoff verflüchtigt*). Die Säure wie das Anhydrid lösen sich leicht in Wasser, mit stark saurer Reaction. Die arsens. Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen arsens. Salze sind darin meist schwerlöslich oder unlöslich, aber löslich in Mineralsäuren. — *Schwefelwasserstoff* bewirkt in wässriger Arsensäure oder in der angesäuerten Lösung eines arsens. Salzes zuerst, unter Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, eine Abscheidung von Schwefel, dem sich dann, beim weiteren Einleiten des Gases, der Niederschlag von Arsensulfür, As_2S_3, beimengt. Die Umsetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam (vollständig erst nach etwa 24 Stunden), sogleich aber beim Erhitzen auf 60—70^0 oder nach vorheriger Reduction der Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure**). Sättigt man die Lösung eines arsens. Alkali's mit Schwefelwasserstoff oder digerirt man ein arsens. Salz mit Schwefelammonium, so bildet sich ein lösliches Sulfarseniat, aus welchem durch Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff sogleich gelbes Arsensulfid, A_2S_5, abgeschieden wird. Das Arsensulfid und das aus

*) $2AsO_4H_3 = As_2O_5 + 3H_2O$. — $As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$.

**) $2AsO_4H_3 + 2H_2S = As_2O_3 + 5H_2O + S_2$ und $As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$. — $2AsO_4H_3 + 2SO_2 = As_2O_3 + 2SO_4H_2 + H_2O$.

Arsensäure durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Gemenge von Arsensulfür mit Schwefel ($As_2S_3 + S_2$) verhalten sich gegen Lösungsmittel im Wesentlichen wie das Arsensulfür; die Lösung in Ammoniak, einem fixen oder kohlens. Alkali enthält jedoch, neben dem Sulfarseniat ein arsens. Salz, erkennbar an der durch eine Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak entstehenden Fällung*) — *Salpeters. Silber* fällt aus neutralen arsens. Salzen braunrothes arsens. Silber, AsO_4Ag_3; *schwefels. Kupfer* blass grünblaues arsens. Kupfer, AsO_4CuH; überschüssiges *Kalkwasser* weissen arsens. Kalk, $(AsO_4)_2Ca_3$; *Eisenoxyd-* und *Uranoxydsalze* erzeugen gelblichweisse, *Bleisalze* weisse Niederschläge, die sich analog wie die entsprechenden phosphors. Salze verhalten. Erwärmt man Arsensäure oder ein arsens. Salz mit überschüssigem molybdäns. Ammoniak und freier Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem nach und nach, ähnlich wie bei Phosphorsäure, eine gelbe Fällung entsteht. Eine Mischung von *schwefels. Magnesia*, Salmiak und Ammoniak erzeugt in den in Wasser löslichen arsens. Salzen (bei starker Verdünnung erst nach einiger Zeit) einen krystallinischen, in ammoniakhaltigem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag von arsens. Ammoniak-Magnesia, $AsO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$, der zur Trennung und Unter-

---

*) $AsO_4K_3 + 4H_2S = AsS_4K_3 + 4H_2O$. — $2AsS_4K_3 + 6HCl = As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S$. — $4As_2S_5 + 24KHO = 5AsS_4K_3 + 3AsO_4K_3 + 12H_2O$.

scheidung der Arsensäure und arsenigen Säure und auch zur Bestimmung des Arsens dient. Er unterscheidet sich von dem entsprechenden phosphors. Salz dadurch, dass er sich mit salpeters. Silber nicht gelb, sondern rothbraun färbt. — Erhitzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines arsens. Salzes mit unterschwefligs. Natron zum Sieden, so scheidet sich Schwefelarsen ab. Gegen Zink und verd. Schwefelsäure verhält sich die Arsensäure wie die arsenige Säure; sie verwandelt sich im Wasserstoffentwickelungs-Apparat ebenfalls in Arsenwasserstoff.

Erhitzt man ein Gemenge von Arsensulfür mit trockenem kohlens. Natron in einer Glasröhre zum Schmelzen, so erhält man einen Arsenspiegel, ein anderer Theil des Arsens bleibt in der geschmolzenen Masse als Sulfarseniat und arsens. Salz, sofern unter Freiwerden von Arsen das anfangs gebildete Sulfarsenit in Sulfarseniat und ebenso das arsenigs. Natron in arsens. Natron unter Freiwerden von Arsen zerfällt*). Aus dem Gemenge des Sulfarseniats mit dem arsens. Alkali wird durch Glühen im Wasserstoffstrom (oder mit Kohle) auch das Arsen des arsens. Salzes (nicht aber das des Sulfarseniats) reducirt. Mit Schwefel gemengtes Arsensulfür sowie Arsensulfid liefern aus diesem Grunde beim Schmelzen mit kohlens. Natron keinen oder einen weit schwächeren Arsenspiegel. —

---

*) $As_2S_3 + 3CO_3Na_2 = AsS_3Na_3 + AsO_3Na_3 + 3CO_2$. — $5AsS_3Na_3 = 3AsS_4Na_3 + 3Na_2S + As_2$ und $5AsO_3Na_3 = 3AsO_4Na_3 + 3Na_2O + As_2$.

Erhitzt man Arsensulfür mit einem trockenen Gemenge von gleichen Th. Cyankalium und kohlens. Natron in einer Glasröhre zum Schmelzen, so entsteht, ebenso wie mit arseniger Säure, auch bei der kleinsten Menge ein Arsenspiegel. Neben Schwefelcyankalium*) bildet sich hierbei ein, durch Cyankalium nicht weiter zersetzbares Sulfarseniat und es wird demnach nicht die ganze Menge des vorhandenen Arsens verflüchtigt. Auch die Gegenwart einiger leicht reducirbarer Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt, Silber und Gold, nicht aber Wismuth oder Antimon, verhindert, wie überschüssiger Schwefel, die Bildung eines Arsenspiegels, beim Schmelzen mit Cyankalium. — Erhitzt man eine Arsenverbindung auf der Kohle für sich oder zweckmässiger mit Cyankalium und Soda in der inneren Löthrohrflamme, so tritt der charakteristische knoblauchartige Geruch des Arsendampfes auf, welcher selbst sehr geringe Mengen dieses Elements erkennen lässt.

Will man das angegebene Verhalten des Arsensulfürs zu Cyankalium und kohlens. Alkali zur Nachweisung von kleinen Mengen von Arsen — wie in gerichtlichen Fällen — benutzen, so mengt man 1 Th. des Arsensulfürs (das keinen beigemengten Schwefel enthalten darf) mit 12 Th. eines vollkommen trocknen Pulvers, welches aus 1 Th. Cyankalium und 3 Th. kohlens. Natron besteht, und bringt das Gemenge mittelst eines rinnenförmig gebogenen Streifens von

*) $As_2S_3 + 3CyK = 3CyKS + As_2$.

steifem Papier in eine 8—9 Zoll lange, 4—5 Linien weite Glasröhre, welche an einem Ende zu einer mehrere Zoll langen, dünnen, offenen Spitze ausgezogen ist. Man verbindet nun die so beschickte Röhre mit einem Apparate, aus welchem sich durch Vitriolöl getrocknetes kohlens. Gas (aus Kalkstein und Salzsäure) in langsamem Strome entwickelt. Die Stelle, wo das Gemenge liegt, erwärmt man gelinde bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit, alsdann erhitzt man die Röhre zwischen dem Gemenge und der ausgezogenen Spitze zum Glühen und endlich mittelst einer zweiten etwas grösseren Flamme das Gemenge selbst, wo sich ein Arsenring anfangs der Spitze absetzt. Wesentlich ist hierbei, dass alle Feuchtigkeit vor dem Schmelzen aus dem Gemenge ausgetrieben und dass der Gasstrom nur sehr langsam ist. — Schwefelantimon liefert unter diesen Umständen keinen Metallring.

Die Auffindung des Arsens ist eine der leichtesten Aufgaben der analytischen Chemie. Die Flüchtigkeit aller seiner Verbindungen, ihre äusserst leichte Reducirbarkeit, verbunden mit dem eigenthümlichen Geruch, die vollständige Fällbarkeit aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff, die Bildung von Arsenwasserstoff beim Zusammenbringen einer Sauerstoffverbindung des Arsens mit Zink und Schwefelsäure, geben hierzu die Anhaltpunkte.

Von den Metallen der vorhergehenden Gruppen trennt man das Arsen — es mag als arsenige Säure oder als Arsensäure zugegen sein — in salzs. Auflösung mittelst Schwefelwasserstoff; von den Oxyden der

ersten Abtheilung der fünften Gruppe trennt man es durch Behandlung der Schwefelmetalle (oder auch der Oxyde) mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium, wo es sich als Sulfosalz löst, aus dem durch Uebersättigen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure das Schwefelarsen fällbar ist. Von allen Metallen, deren Schwefelverbindungen nicht flüchtig sind, lässt sich das Arsen vollständig durch Erhitzen ihrer Schwefelmetalle oder Oxyde in Schwefelwasserstoffgas trennen.

Unterscheidung und Trennung der arsenigen Säure von der Arsensäure. — Arsensäure wird aus ihren in Wasser löslichen Salzen durch eine Mischung von Salmiak, Ammoniak und einem löslichen Magnesiasalz vollkommen, arsenige Säure gar nicht gefällt; bei Anwesenheit der letzteren gibt das angesäuerte Filtrat mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag. Arsenige Säure reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd zu Oxydul, Arsensäure nicht. In arsens. Salzen, die nicht in Wasser, wohl aber in Säuren löslich sind (bei welchen also die Fällung als arsens. Magnesia-Ammoniak nicht anwendbar ist), erkennt man die Arsensäure auch an dem gelblichweissen Niederschlag von arsens. Eisenoxyd bei Zusatz von essigs. Natron und *sehr wenig* Eisenchlorid zu der vorher möglichst mit Ammoniak neutralisirten Auflösung. Die Niederschläge von arsens. Magnesia-Ammoniak und arsens. Eisenoxyd unterscheiden sich von den entsprechenden phosphors. Salzen leicht durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr, durch die Entwickelung von Arsenwasser-

stoff im *Marsh*'schen Apparat und durch die Fällbarkeit mittelst Schwefelwasserstoff.

Arsen von Zinn. — Im metallischen Zinn erkennt man das Arsen leicht mittelst des *Marsh*'schen Apparates, indem man es im gekörnten Zustande mit conc. Salzsäure (ohne Zusatz von Zink) erwärmt. Dem Schwefelzinn beigemengtes Schwefelarsen erkennt man an dem Knoblauchgeruch beim Behandeln desselben mit Soda und Cyankalium auf der Kohle vor dem Löthrohr, das metallische Zinn bleibt in ductilen Metallkörnern zurück, ohne Beschlag; oder man löst die Schwefelmetalle in Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali und bringt die Auflösung, nach dem Verjagen des Chlorüberschusses durch Erwärmen, in den *Marsh*'schen Apparat. Vollständig und sehr genau gelingt die Trennung des Arsens vom Zinn, indem man ihre Schwefelmetalle (oder auch Oxyde) in einem Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt, wo sich Schwefelarsen verflüchtigt, das in Ammoniak aufgefangen wird, während Schwefelzinn zurückbleibt, das durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt wird. Das im Ammoniak gelöste Schwefelarsen fällt man, nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff oder nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium, mit Salzsäure aus und bestimmt es (in Salzsäure und chlors. Kali gelöst) als arsens. Magnesia-Ammoniak.

Arsen von Antimon. — Im metallischen Antimon erkennt man einen Arsengehalt sehr leicht vor dem Löthrohr an dem Knoblauchgeruch. Schwefelantimon reducirt man mit Soda und Cyankalium im Kohlen-

säurestrom; zur Prüfung des käuflichen Schwefelantimons nimmt man hierzu zweckmässig den Rückstand, der bei der Behandlung einer grösseren Menge des feinen Pulvers mit conc. Salzsäure bleibt. Den frisch gefällten Schwefelmetallen lässt sich durch Digestion mit kohlens. Ammoniak, genauer durch Erwärmen mit saurem schwefligs. Alkali alles Schwefelarsen entziehen, während Schwefelantimon ungelöst bleibt; oder man löst die Antimonverbindung, z. B. Brechweinstein, in rauchender Salzsäure und leitet durch die nicht mit Wasser verd. Lösung Schwefelwasserstoffgas; bei Anwesenheit von Arsen wird dasselbe ausgefällt, während alles Antimon gelöst bleibt. Ebenso löst sich bei der Behandlung eines frisch gefällten Gemenges von Schwefelantimon und Schwefelarsen mit conc. Salzsäure nur das erstere. — Auch mittelst des Apparates von *Marsh* lassen sich beide Metalle neben einander erkennen. Eine antimonhaltige Arsenlösung gibt anfangs nur Arsenflecken. Geringe Mengen von Antimon in den Arsenflecken verhindern nicht die Auflösung in unterchlorigs. Natron, lassen sich aber mit Sicherheit erkennen, indem man die Flecken in wenig Königswasser löst und die verdampfte Lösung in einer Platinschale mit Zink zusammenbringt (S. 116). Bei sehr geringen Spuren zeigt sich der charakteristische Anflug erst nach einiger Zeit. Antimonwasserstoff kann ferner neben Arsenwasserstoff leicht nachgewiesen werden, indem man das Gemenge der beiden Gase durch eine Lösung von salpeters. Silber leitet und den entstandenen Niederschlag (Silber und Anti-

monsilber) *nach sorgfältigem Auswaschen* mit conc. Weinsäurelösung (nicht Salzsäure oder Königswasser) kocht; Schwefelwasserstoff fällt aus der so erhaltenen Lösung reines Schwefelantimon. (Vergl. auch S. 117 und 130.) Eine vollständige qualitativ und quantitativ anwendbare Scheidung erreicht man auch, bei Abwesenheit von Zinn, noch auf folgendem Wege (ausser dem S. 120 angeführten). Man löst die Schwefelmetalle (die Legirung oder auch die gewogenen Oxyde) in Königswasser, besser in Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali, versetzt mit Weinsäure, dann mit Ammoniak im Ueberschuss und fällt nun mit einem löslichen Magnesiasalz die Arsensäure vollkommen aus. Der Niederschlag wird mit verd. Ammoniak gewaschen. Aus dem Filtrat fällt man das Antimon mit Schwefelwasserstoff, nach dem Ansäuern mit Salzsäure.

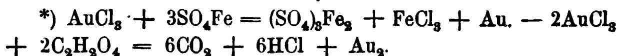
Arsen von Antimon und Zinn. — a. *Qualitativ.* Den frischgefällten Schwefelmetallen entzieht man durch Digestion mit einer conc. Lösung von anderthalb-kohlens. Ammoniak oder besser durch Erwärmen mit saurem schwefligs. Alkali alles Arsen und prüft das aus diesen Lösungen wieder ausgefällte Schwefelmetall durch Reduction mittelst Cyankalium im Kohlensäurestrom, oder, nach der Auflösung in möglichst wenig Königswasser, im *Marsh*'schen Apparat. Das in kohlens. Ammoniak oder in dem sauren schwefligs. Alkali ungelöst gebliebene Schwefelmetall wird in Salzsäure unter Zusatz von wenig chlors. Kali gelöst und die Lösung unter Zusatz von Zink in einer

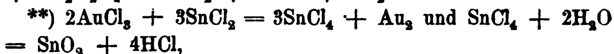
Platinschale oder in einem Wasserstoffentwickelungsapparat geprüft; das Zinn wird hierbei als schwarzes Metallpulver ausgefällt, das man, durch Abschlämmen vom Zink befreit, in heisser Salzsäure löst und durch Quecksilberchlorid erkennt; das Antimon wird im ersteren Fall durch den auf dem Platin entstehenden schwarzen Ueberzug, im anderen Fall durch die auf Porzellan sich absetzenden, in unterchlorigs. Natron unlöslichen Flecke identificirt. — b. *Quantitativ.* Man oxydirt die Verbindung vollständig mit Salpetersäure, verdunstet zur Trockne und schmilzt den Rückstand im Silbertiegel mit überschüssigem (etwa 8 Th.) Natronhydrat und etwas salpeters. Natron. Die Masse wird dann mit wenig Wasser aufgeweicht, etwas Alkohol ($^1/_3$ des Vol.) zugesetzt und das ungelöste metaantimons. Natron mit verd. Weingeist ausgewaschen, der etwas kohlens. Natron enthält. Aus dem Filtrat fällt man Zinn und Arsen, nach dem Ansäuern mittelst Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff und trennt die Schwefelmetalle wie oben (S. 138) angegeben. Oder man übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, verdunstet zur Trockne und behandelt mit Wasser, wo sich die Arsensäure auflöst (die als arsens. Magnesia-Ammoniak ausgefällt wird), während Zinnoxyd zurückbleibt, das noch Arsensäure enthält. Durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff werden sie wie die Schwefelmetalle getrennt.

4. **Gold,** Au = 197. — Findet sich fast nur gediegen und ist in kleiner Menge in vielen Silber-, Kupfer- und Bleierzen enthalten. — Rein gelbes,

weiches, sehr dehnbares Metall, an der Luft auch in der Glühhitze unveränderlich, unlöslich in Salzsäure, conc. Schwefelsäure und Salpetersäure, aber löslich in Königswasser unter Bildung des dem Oxyd, Au_2O_3, entsprechenden Chlorids, $AuCl_3$. — Aus der rothbraunen Lösung des Goldchlorids wird durch *Schwefelwasserstoff* in der Kälte alles Gold als schwarzes Goldsulfid, Au_2S_3, gefällt, löslich in gelbem (nicht in farblosem) Schwefelammonium, sowie in Königswasser, unlöslich in Salpetersäure. In heisser Lösung wird das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff zu Metall reducirt.

Aetzende Alkalien erzeugen einen röthlichgelben, sehr leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; *Ammoniak* oder kohlens. Ammoniak fällen gelbes Knallgold. — Zink, Eisen, Kupfer und viele andere Metalle, ferner Eisenoxydulsalze, schweflige Säure, arsenige Säure, Antimonchlorür, Oxalsäure u. s. w. schlagen aus Goldchlorid metallisches Gold als braunes Pulver nieder, welches beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt*). *Zinnchlorür* erzeugt auch bei sehr grosser Verdünnung eine purpurrothe Färbung oder einen purpurrothen bis braunrothen Niederschlag von Goldpurpur, der aus einem in Salzsäure unlöslichen Gemenge von feinzertheiltem metallischem Gold und Zinnoxyd besteht**). — Mit Soda


*) $AuCl_3 + 3SO_4Fe = (SO_4)_3Fe_2 + FeCl_3 + Au$. — $2AuCl_3 + 2C_2H_2O_4 = 6CO_2 + 6HCl + Au_2$.


**) $2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + Au_2$ und $SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HCl$,

oder Borax liefern die Goldverbindungen auf der Kohle gelbglänzende ductile Metallflitter.

Die Erkennung des Goldes bietet keine Schwierigkeiten dar. Seine Fällbarkeit als Metall, auch bei Gegenwart der meisten übrigen Metalle, durch Eisenvitriol, Oxalsäure, arsenige Säure u. s. w. dient zu seiner sicheren Nachweisung und Bestimmung. Goldarme Erze (geröstete Schwefelkiese) digerirt man zur Ausziehung des Goldes mit Chlorwasser (oder Chlorkalklösung und etwas Salzsäure) und scheidet aus der verdampften Auflösung das Gold mittelst arseniger Säure ab. Beim Behandeln von Silbermünzen mit Salpetersäure hinterbleibt ein etwaiger Goldgehalt als schwarzes Pulver; auch durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure lässt sich Gold von Silber und Kupfer trennen.

5. **Platin**, Pt = 197,4. — Findet sich gediegen im Platinerz, in Begleitung von etwas Gold, Kupfer, Eisen und den anderen dem Platin verwandten Metallen; ältere Silbermünzen enthalten eine sehr kleine Menge (etwa $^1/_{100000}$) Platin, welches beim Behandeln derselben mit conc. Schwefelsäure nebst dem Gold und etwas Silber ungelöst bleibt. — Weissgraues, glänzendes, sehr geschmeidiges, schweissbares und nur im Knallgasgebläse schmelzbares Metall oder mattgraue schwammige Masse (Platinschwamm) oder (sehr feinzertheilt, Platinmohr) schwarzes glanzloses Pulver. Auch in der Weissglühhitze an der Luft unveränderlich, unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure, aber löslich in Königswasser unter Bildung des Chlorids, $PtCl_4$. Durch ein schmelzendes

Gemenge von Kalihydrat und Salpeter, durch Schwefelkalium, Cyankalium oder Chlorlithium wird es angegriffen; beim längeren Glühen mit Kieselsäure und Kohle wird es spröde, unter Aufnahme von Kohle und Silicium; mit mehreren Metallen, wie Blei, Zinn, Wismuth, Antimon, Arsen, bildet es leicht schmelzbare Legirungen; es ist deshalb zu vermeiden, diese Metalle oder ihre leicht reducirbaren Verbindungen in Platingefässen zum Glühen zu erhitzen. — In der rothgelben Lösung des Platinchlorids erzeugt *Schwefelwasserstoff* (in der Kälte langsam, sogleich beim Erhitzen) einen schwarzbraunen Niederschlag von Platinsulfid, PtS_2, löslich in einem Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium und in Königswasser, unlöslich in Salzsäure. *Chlorkalium* und *Chlorammonium* bewirken in nicht zu verd. Lösung die Ausfällung von orangegelbem, krystallinischem Kaliumplatinchlorid, $PtCl_4,2KCl$, und Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak), $PtCl_4,2NH_4Cl$, beide schwer löslich in Wasser und in Säuren, fast ganz unlöslich in Alkohol oder in einer Mischung von Alkohol und Aether (vgl. S. 2, 6 u. 14). *Zinnchlorür* färbt die Lösung des Platinchlorids dunkelbraunroth, Eisenvitriol bewirkt keine Fällung, wohl aber wird durch Zink oder Eisen sowie durch Erhitzen der mit kohlens. Natron übersättigten Lösung mit Zucker feinzertheiltes schwarzes Platin abgeschieden. — Ueber Analyse des Platinerzes s. den Art. Platinerz in der vierten Abtheilung.

6. [**Iridium**, Ir = 198.] — Als Osmium-Iridium im Platinerz. — Stahlgraues sprödes Metall, streng

flüssiger als Platin, in allen Säuren unlöslich; selbst in Königswasser löst es sich nur in feinzertheiltem Zustande (als Iridiummohr). Wird durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter oder chlors. Kali zu Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3, oxydirt, welches sich in Königswasser mit schwarzrother Farbe als Chlorid, $IrCl_4$, löst; mit Chlornatrium gemengt und im Chlorstrom geglüht, verwandelt sich das Iridium ebenfalls in Chlorid. — *Schwefelwasserstoff* entfärbt die Lösung des Chlorids unter Fällung von Schwefel und Bildung des Sesquichlorids, Ir_2Cl_6, aus welchem sich erst nach längerer Zeit braunes, in Schwefelammonium lösliches Sesquisulfid, Ir_2S_3, abscheidet. *Chlorkalium* und *Chlorammonium* fällen aus der Lösung des Chlorids die schwarzrothen, in kaltem Wasser schwer löslichen, in Weingeist unlöslichen Doppelsalze $IrCl_4, 2KCl$ und $IrCl_4, 2NH_4Cl$. *Kalihydrat* bewirkt anfangs die Fällung des rothen Doppelchlorids; dieses löst sich im Ueberschuss des Alkali's (unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigs. Salz) als olivengrünes Iridiumsesquichlorid; beim Erhitzen scheidet sich aus dieser Lösung allmälig blaues Iridiumoxyd ab.

7. [**Wolfram**, W = 184]. — Findet sich als Wolfram-Mineral, $WO_4(FeMn)$, seltener als Scheelit (Tungstein), WO_4Ca, und als Scheelbleierz, WO_4Pb. — Schwer schmelzbares, im Aussehen dem Eisen ähnliches, sprödes Metall. Verwandelt sich in der Glühhitze, sowie bei der Behandlung mit Salpetersäure oder Königswasser in das Anhydrid, WO_3. Dieses ist ein gelbes, am Licht grünlich werdendes, in Wasser und in Säuren un-

lösliches, in ätzenden Alkalien lösliches Pulver, das im Wasserstoffstrom bei schwachem Glühen in blaues wolframs. Wolframoxyd, W_2O_5, in höherer Temperatur in braunes Wolframoxyd, WO_2, übergeht. Dieselben Oxyde bilden sich mit gleichen Farbenänderungen aus Blau in Braun, wenn man das Anhydrid oder die mittelst einer Säure aus der Lösung eines wolframs. Alkali's gefällte Wolframsäure mit Zink und Salzsäure in Berührung bringt. Durch Schwefelwasserstoff werden lösliche Wolframverbindungen nicht gefällt; vermischt man aber die Lösung eines wolframs. Alkali's mit Schwefelammonium und dann mit Salzsäure, so fällt braunes, in Schwefelammonium lösliches Wolframsulfid, WS_3, nieder; die überstehende Flüssigkeit ist dann meist blau gefärbt, in Folge theilweiser Reduction der Wolframsäure. Eine lösliche Modification der Wolframsäure, die *Metawolframsäure*, bildet sich bei längerem Kochen der Lösungen der wolframs. Salze mit Wolframsäure. Ihre Salze sind, mit Ausnahme des Blei- und des Quecksilberoxydulsalzes löslich; sie wird aus denselben durch Säuren nicht gefällt und geht im freien Zustande durch Erhitzen, in ihren Salzen durch Erhitzen mit überschüssiger Basis, wieder in gewöhnliche Wolframsäure über. — Die Oxyde des Wolfram's ertheilen dem Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme eine schön blaue (bei einem Gehalt von Eisen blutrothe) Farbe, die in der äusseren Flamme wieder verschwindet. Mit Zinn wird auch das eisenhaltige Glas blau oder grün. Mit Borax gibt die Wolframsäure in der äusseren Flamme ein farbloses, in der inneren ein

gelbes bis dunkelgelbes Glas. Durch Erhitzen an der Luft oder mit Salpetersäure verwandeln sich die niedrigeren Oxyde des Wolframs in Wolframsäure; mit Soda und Cyankalium liefern sie auf der Kohle graues pulveriges Metall. Man erkennt die wolframs. Verbindungen leicht an ihrem Verhalten zu Säuren. Behandelt man feingepulverten Wolfram oder Tungstein mit conc. Salzsäure, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, so bleibt gelbe Wolframsäure ungelöst, die leicht von Ammoniak aufgenommen wird und mit Zink und Salzsäure eine blaue Farbe annimmt. — Zur Analyse von Wolfram (oder auch anderer unlöslicher wolframs. Verbindungen) digerirt man die äusserst fein gepulverte Substanz mit Königswasser bis zu völliger Zersetzung, verdampft im Wasserbad zur Trockne, behandelt mit säurehaltigem Wasser und wäscht die Wolframsäure mit Alkohol aus. Die so erhaltene Wolframsäure hinterlässt, bei Behandlung mit Ammoniak, etwas Niobsäure, die abfiltrirt wird. Die verdunstete Lösung liefert beim Glühen an der Luft Wolframsäure. Oder man schmilzt 3 Th. des geschlämmten Minerals mit 2 Th. kohlens. Kali und $^1/_2$ Th. Salpeter im Platintiegel, behandelt mit Wasser, übersättigt die Lösung mit Essigsäure und filtrirt von der etwa ausgeschiedenen Kieselsäure ab. Das Filtrat wird mit neutralem essigs. Blei gefällt und der gewaschene Niederschlag von wolframs. Blei mit gelbem Schwefelammonium digerirt, wobei das Blei als Schwefelmetall zurückbleibt. Die unter Zusatz von Salpetersäure verdampfte Lösung hinterlässt beim Glühen Wolframsäure. Auch durch Erhitzen mit conc. Schwefel-

säure oder saurem schwefels. Kali lassen sich die wolframs. Salze zerlegen. Von der Kieselerde (und Niobsäure) trennt man die Wolframsäure mittelst Ammoniak.

8. [**Molybdän**, Mo = 96.] — Findet sich als Molybdänglanz, MoS_2, und als Gelbbleierz, MoO_4Pb. — Zinnweisses, kaum schmelzbares Metall, unlöslich in Salzsäure, Flusssäure und verd. Schwefelsäure, löslich in Salpetersäure, Königswasser und (mit brauner Farbe) in conc. Schwefelsäure. — Die für analytische Zwecke wichtigste Molybdänverbindung ist das beim Glühen des Metalls, der niedrigeren Oxyde sowie des Schwefelmolybdäns an der Luft entstehende Molybdänsäure-Anhydrid, MoO_3. Es ist ein weisses, in der Hitze citrongelbes, in der Rothglühhitze schmelzendes und in glänzenden Blättchen sublimirendes Pulver, kaum löslich in Wasser und in Säuren, leicht löslich in Ammoniak und fixen ätzenden Alkalien. Salzsäure scheidet aus der conc. Lösung eines molybdäns. Alkali's weisse, krystallinische Molybdänsäure ab, welche sich im Ueberschuss der Säure leicht löst. Diese saure Lösung färbt sich auf Zusatz von Zink, unter Bildung niedrigerer Oxyde des Molybdäns, zuerst blau, dann grün und braun; durch Zusatz von Schwefelcyankalium wird die braune Flüssigkeit roth. Die nämliche rothe Färbung entsteht auch, wenn die mit Salzsäure übersättigte Lösung eines molybdäns. Salzes mit Schwefelcyankalium vermischt wird. Aether entzieht der rothen Flüssigkeit die färbende Verbindung (Molybdänsesquisulfocyanür) mit orangegelber Farbe, die an der Luft carminroth wird (empfindliche Reaction

auf Molybdän). *Schwefelwasserstoff* erzeugt in sauren Lösungen der Molybdänsäure nach und nach einen braunen Niederschlag von in Schwefelammonium löslichem Molybdänsulfid, MoS_3, während die überstehende Flüssigkeit blau oder grün gefärbt bleibt. Derselbe Niederschlag entsteht, wenn die wässrige Lösung eines molybdäns. Alkali's nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff oder nach Zusatz von Schwefelammonium mit Salzsäure angesäuert wird. — Versetzt man eine Lösung von molybdäns. Ammoniak*) mit überschüssiger Salpetersäure und dann mit wenig Phosphorsäure oder einem phosphors. Salz (so dass letztere nicht im Ueberschuss vorhanden sind) und erwärmt, so scheidet sich gelbes, krystallinisches phosphormolybdäns. Ammoniak $10MoO_3 + PO_4(NH_4)_3$, ab (vgl. auch bei Phosphorsäure). Die durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Königswasser, bis zur Zerstörung des Ammoniaks, erhaltene Lösung der freien Phosphormolybdänsäure, $10MoO_3 + PO_4H_3$, bewirkt in den stark angesäuerten Lösungen der organischen Basen, dann der Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Thallium- und Ammoniumsalze, aber nicht der Natrium- und Lithiumsalze die Abscheidung gelber, sehr schwer löslicher phosphormolybdäns. Salze (vgl. auch S. 9). Arsensäure verhält sich in saurer Lösung gegen molybdäns. Ammoniak ähnlich wie Phosphorsäure (vgl. S. 133). — Alle Oxyde des Molybdäns geben in der

---

*) Das aus der Auflösung der Molybdänsäure in wässrigem Ammoniak krystallisirende Salz entspricht der Formel



$$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O.$$

inneren Löthrohrflamme mit Phosphorsalz schön grüne, mit Borax braune Perlen, die in der äusseren Flamme gelblichgrün, gelb oder fast farblos werden.

Molybdänglanz geht durch Rösten in einem schief stehenden Tiegel in Molybdänsäure über, die mit verd. Ammoniak ausgezogen werden kann. Gelbbleierz erhitzt man, zur Gewinnung der Molybdänsäure (fein gepulvert und zweckmässig durch Behandeln mit verd. Salzsäure von kohlens. Zink, Kalk, Eisenoxydul befreit), mit $1^1/_4$ Th. conc. Schwefelsäure, bis es ganz weiss geworden ist und die Schwefelsäure anfängt zu verdampfen, vermischt nach dem Erkalten mit viel Wasser und verdunstet das Filtrat in einer Porzellanschale unter Zusatz von etwas Salpetersäure und unter Umrühren bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure, wo sich die Molybdänsäure abscheidet, die nach dem Auswaschen, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser, frei von Phosphorsäure ist. — Oder man zersetzt das zuerst mit verd. Salzsäure behandelte Erz durch Erhitzen mit conc. Salzsäure, entfernt aus der vom Chlorblei abgegossenen Lösung das Blei durch verd. Schwefelsäure, und verdampft die durch Asbest filtrirte Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne. Der Rückstand wird in Ammoniak gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und nach der Entfernung des hierdurch entstehenden Niederschlags zur Krystallisation verdunstet. — Oder man schmilzt das Erz mit dem gleichen Gewicht verkohltem Weinstein, behandelt mit Wasser und verdunstet nach dem Uebersättigen

mit Salpetersäure zur Trockne. Nach dem Ausziehen des salpeters. Kali's mit Wasser bleibt Molybdänsäure. Zur Analyse fällt man die Auflösungen der Molybdänsäure in verd. Ammoniak mittelst salpeters. Quecksilberoxydul aus und erhitzt den, mit sehr verd. salpeters. Quecksilberoxydul gewaschenen Niederschlag in einer Atmosphäre von Wasserstoff, wo Molybdänoxyd, MoO_2, zurückbleibt.

9. [**Tellur**, Te = 128.] — Findet sich als Schrifterz, Blättertellur, Tellurblei und Tetradymit in Verbindung mit Silber, Gold, Blei und Wismuth, häufig begleitet von Schwefel, seltener von Selen. — Fast silberweiss, metallglänzend, blättrig-krystallinisch, schmelzbar, in der Glühhitze flüchtig und an der Luft mit bläulicher Flamme und weissem Rauch zu Tellurigsäure-Anhydrid, TeO_2, verbrennend. Conc. Schwefelsäure färbt sich, bei gew. Temp. mit Tellur in Berührung amethystroth bis purpurroth; Salpetersäure löst es als tellurige Säure, TeO_3H_2, die sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser als weisse amorphe, schon in gelinder Wärme in Anhydrid und Wasser zerfallende Masse ausscheidet. Aus der Lösung der tellurigen Säure in Salzsäure fällt *Schwefelwasserstoff* schwarzbraunes Schwefeltellur, TeS_2, in Schwefelammonium leicht löslich; *schweflige Säure* fällt, in der Siedhitze und um so vollständiger, je concentrirter die Lösung, schwarzes pulveriges Tellur. Die durch Schmelzen der tellurigen Säure mit kohlens. Alkali und Salpeter oder chlors. Kali entstehende, aus dem schwer löslichen Barytsalz durch verd. Schwefelsäure

abgeschiedene Tellursäure, TeO_4H_2, ist eine weisse, amorphe, in heissem Wasser lösliche Masse, welche beim Erhitzen in das gelbe in Wasser unlösliche Anhydrid, TeO_3, übergeht. In heisser conc. Salzsäure löst sie sich, wie das Anhydrid, unter Chlorentwickelung als tellurige Säure. Beim Glühen mit kohlens. Kali und Kohle entsteht Tellurkalium, K_2Te, das sich mit rother Farbe in Wasser löst und mit verd. Salzsäure gasförmigen übelriechenden Tellurwasserstoff, TeH_2, entwickelt. Die wässrige Lösung des Tellurkaliums zersetzt sich rasch an der Luft unter Abscheidung von Tellur. — Vor dem Löthrohr werden die Tellurverbindungen auf Kohle in der inneren Flamme leicht reducirt, mit weissem Beschlag. Erhitzt man ein Tellurmetall in einer offenen Glasröhre, so sublimirt tellurige Säure als weisser, zu farblosen Tropfen schmelzbarer Anflug.

Gold-, blei- und silberhaltiges Tellurerz behandelt man, zur Gewinnung von Tellur (nach der Entfernung aller in verd. Salzsäure löslichen Bestandtheile) mit Königswasser, unter Anwendung von möglichst wenig Salpetersäure, fügt der weiss gewordenen Masse (zur Entfernung von allem Blei) etwas Schwefelsäure und (zur Verhütung der Fällung von telluriger Säure) etwas Weinsäure und das doppelte Volum Wasser zu und fällt nun aus dem Filtrat das Gold durch Eisenvitriol, sodann aus der conc. Flüssigkeit das Tellur durch Erhitzen mit schwefligs. Alkali. — Oder man trägt das gereinigte und mit 2 Th. saurem schwefels. Kali gemengte Erz nach und nach in 6 Th. in einem

hessischen Tiegel schmelzendes saures schwefels. Kali ein, giesst die weiss gewordene Masse vom Gold ab, behandelt sie mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt aus dem Filtrat zuerst das Silber durch Salzsäure, sodann das Tellur durch schweflige Säure. — Tellurwismuth glüht man mit 3 Th. verkohltem Weinstein eine Stunde lang im verschlossenen Tiegel und behandelt die Masse mit luftfreiem Wasser; die dunkelrothe Lösung setzt beim Stehen an der Luft alles Tellur ab.

Zweite Abtheilung.

Verhalten der Metalloide und ihrer wichtigeren Verbindungen.

1. **Schwefel**, S = 32. — Findet sich gediegen, als Schwefelwasserstoff (in den Schwefelquellen), als Schwefelmetall (in den Kiesen, Glanzen und Blenden); als schwefels. Salz (im Gyps u. s. w.), ferner im pflanzlichen und thierischen Organismus als Bestandtheil der Eiweisskörper. — Spröde gelbe Krystalle oder krystallinische Masse, leicht schmelzbar, flüchtig mit braungelbem Dampf, an der Luft erhitzt mit blauer Flamme zu erstickend riechender schwefliger Säure verbrennend. Unlöslich in Wasser und in Ammoniak, sehr schwer löslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich (mit Ausnahme des amorphen Schwefels) in Schwefelkohlenstoff. Durch Digestion mit conc. Salpetersäure, Königswasser oder durch Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali wird der Schwefel allmälig zu Schwefelsäure oxydirt; in Kali- oder Natronlauge, sowie in Kalkmilch löst er sich beim Erhitzen als Mehrfach-Schwefelmetall und unterschwefligs. Salz*).

*) $6KOH + 12S = 2K_2S_5 + S_2O_3K_2 + 3H_2O$.

a. *Schwefelwasserstoff*, H_2S (und *Schwefelmetalle*). — Der Schwefelwasserstoff ist ein übelriechendes, eingeathmet giftig wirkendes Gas, welches mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure und Wasser (bei unzureichendem Luftzutritt unter Abscheidung von Schwefel) verbrennt. Kaltes Wasser absorbirt etwa 3 Vol. des Gases; das so erhaltene *Schwefelwasserstoffwasser* hat den Geruch und die wesentlichen Eigenschaften des Gases, trübt sich aber an der Luft, unter Ausscheidung von Schwefel*). In analoger Weise bewirken oxydirende oder mit mächtiger Anziehung zum Wasserstoff begabte Substanzen, wie Chlor, Brom und Jod, unterchlorige Säure, salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, Jodsäure, Chromsäure, Uebermangansäure, Eisenoxydsalze u. s. w. eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs unter Abscheidung von Schwefel und meist auch unter Bildung von etwas Schwefelsäure**). Eine weingeistige Auflösung von Jod (oder besser eine Lösung von Jod in wässrigem Jodkalium) setzt sich mit Schwefelwasserstoff augenblicklich in Jodwasserstoff und Schwefel um. Nimmt man hierzu eine Jodlösung von bestimmtem Gehalt und versetzt man die zu prüfende (nicht mehr als etwa 0,04 pCt. Schwefelwasserstoff enthaltende) Flüssigkeit mit etwas Stärkekleister, so lässt sich an der auftretenden blauen Farbe der Punct mit Sicherheit bestimmen, wo aller

---

*) $H_2S + O = H_2O + S$.

**) $H_2S + J_2 = 2HJ + S$. — $Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$ oder $(SO_4)_3Fe_2 + H_2S = 2SO_4Fe + SO_4H_2 + S$.

Schwefelwasserstoff zersetzt ist. Aus der verbrauchten Jodmenge lässt sich der Schwefelwasserstoffgehalt berechnen.

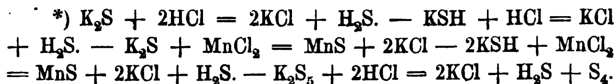
Viele Metalle verwandeln sich, im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, unter Abscheidung von Wasserstoff, in Schwefelmetalle; bei einigen, wie bei Silber und Kupfer, findet diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Schwärzung des Metalls statt; die meisten Metalloxyde liefern im Gas erhitzt Schwefelmetall und Wasser, und diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser und in verd. Säuren unlöslich sind, werden durch Schwefelwasserstoff aus der wässrigen Lösung ihrer Salze als häufig charakteristisch gefärbtes Schwefelmetall gefällt *).

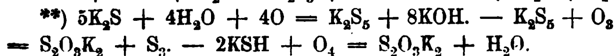
Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind (mit alkalischer Reaction) löslich in Wasser, die mit den schweren Metallen sind meist unlöslich in Wasser. Von den in Wasser löslichen Schwefelmetallen sind zu unterscheiden: *Einfach-Schwefelmetalle* (Sulfüre) z. B. K_2S, $(NH_4)_2S$, BaS; *Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle* (Sulfhydrate oder Hydrosulfide) z. B. KSH, $(NH_4)SH$ und *Mehrfach-Schwefelmetalle* (Polysulfide) z. B. K_2S_5, $(NH_4)_2S_5$ u. s. w. — Die wässrigen Lösungen der Sulfüre sind farblos, entwickeln mit Säuren Schwefelwasserstoff ohne gleichzeitige Fällung

*) $K_2 + 2H_2S = 2KSH + H_2$, oder $Sn + H_2S = SnS + H_2$. — $PbO + H_2S = PbS = H_2O$. — $2NO_3Ag + H_2S = Ag_2S + 2NO_3H$. — $HgCl_2 + H_2S = HgS + 2HCl$. — $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$ u. s. w.

von Schwefel und setzen sich mit einem neutralen Mangan- oder Zinksalz ohne Schwefelwasserstoffentwickelung in Schwefelmetall um; die ebenfalls farblosen Lösungen der Sulfhydrate entwickeln hierbei gleichzeitig Schwefelwasserstoff. Die Lösungen der Polysulfide sind gelb oder gelbbraun und zersetzen sich mit Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel*). Die löslichen und auch viele der frisch gefällten, in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle verändern sich sehr rasch an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff. Die farblosen Lösungen der Sulfüre und Sulfhydrate färben sich hierbei gelb, unter Bildung von Polysulfiden, welche dann ihrerseits durch weitere Oxydation in unterschwefligs. Salz übergehen, bei Abwesenheit von freiem Alkali unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel**).

Bei Luftabschluss erhitzt verlieren nur wenige Schwefelmetalle allen Schwefel (Schwefelgold, -Platin), einige höhere Schwefelmetalle (Zweifach-Schwefeleisen, Fünffach-Schwefelantimon u. s. w. geben hierbei nur einen Theil ihres Schwefels ab; beim Glühen an der Luft liefern alle Schwefelmetalle schweflige Säure; einige hinterlassen hierbei Metall (Silber), bei andern bleibt Metalloxyd (Zinn, Antimon, Wismuth, Molybdän)


*) $K_2S + 2HCl = 2KCl + H_2S$. — $KSH + HCl = KCl + H_2S$. — $K_2S + MnCl_2 = MnS + 2KCl$ — $2KSH + MnCl_2 = MnS + 2KCl + H_2S$. — $K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + S_4$.


**) $5K_2S + 4H_2O + 4O = K_2S_5 + 8KOH$. — $K_2S_5 + O_3 = S_2O_3K_2 + S_3$. — $2KSH + O_4 = S_2O_3K_2 + H_2O$.

und wieder andere hinterlassen schwefels. Salze (wie die Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden, Schwefelkupfer, Schwefelblei u. s. w.). Einige Schwefelmetalle lösen sich in verd. Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff (Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden, Schwefeleisen, -Mangan, -Zink, -Uran), andere erfordern hierzu conc. Säure (Schwefel-Nickel, -Kobalt, -Antimon, -Blei); wieder andere sind auch in conc. Salzsäure unlöslich (Schwefel-Arsen, -Kupfer, -Quecksilber, -Gold, -Platin u. s. w.). Alle Schwefelmetalle werden durch Digestion mit conc. Salpetersäure oder Königswasser oder Salzsäure und chlors. Kali zersetzt, unter Bildung von schwefels. Salz oder Chlormetall und, wenn die einwirkende Säure nicht sehr concentrirt ist oder nicht lange genug einwirkt, auch unter Abscheidung von Schwefel. — Schwefelquecksilber wird von reiner Salpetersäure nicht zersetzt, sehr leicht aber von Königswasser; Schwefelblei verwandelt sich mit Salpetersäure in schwefels. Blei, Schwefelzinn in Zinnoxyd, Schwefelantimon in Antimonoxyd oder Antimonsäure. Die meisten unlöslichen Schwefelmetalle werden durch Wasserstoff im *status nascens* (beim Uebergiessen der mit schwefelfreiem Eisenpulver gemengten Substanz mit mässig conc. Salzsäure) unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff angegriffen. Beim Erhitzen in Chlorgas zerfallen alle Schwefelmetalle in Chlormetall und in Chlorschwefel.

Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder von einem löslichen Schwefelmetall erkennt man (in neu-

traler, saurer oder auch alkalischer Lösung) an dem schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, den Bleiauflösungen hervorbringen; in einem sich entwickelnden Gase oder in einem Gasgemenge werden die kleinsten Mengen von Schwefelwasserstoff durch ein mit essigs. Blei befeuchtetes Papier angezeigt; dieses wird schwarz oder überzieht sich mit einem glänzend schwarzbraunen Häutchen von Schwefelblei. Von Kalilauge oder Ammoniak wird das Schwefelwasserstoffgas vollkommen absorbirt. — *Nitroprussidnatrium* bringt in Schwefelwasserstoffwasser oder in sauren schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten keine Farbenänderung hervor; noch sehr kleine Mengen eines löslichen Schwefelmetalls lassen sich aber, auch bei Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff, an der prachtvoll blauen, dann purpurrothen vergänglichen Färbung erkennen, welche ein kleiner Zusatz von Nitroprussidnatrium in der zu prüfenden Flüssigkeit hervorruft. Es ist dies ein geeignetes Mittel um zu entscheiden, ob eine Flüssigkeit neben freiem Schwefelwasserstoff ein lösliches Schwefelmetall enthält. Bei grosser Verdünnung tritt die Färbung nicht augenblicklich auf. (Ueber Nachweisung der Schwefelmetalle vor dem Löthrohr vgl. S. 168.)

b. *Schwefelsäure*. — Das Schwefelsäure-Anhydrid, SO_3, ist eine weisse, asbestähnliche, sehr zerfliessliche, an der Luft erstickende weisse Nebel ausstossende Masse. Das Schwefelsäurehydrat, SO_4H_2, ist ein dickflüssiges, ätzend saures, bei 330° siedendes Liquidum, welches organische Verbindungen unter Schwärzung

zerstört, mit Wasser unter starker Erhitzung sich mischt und auch bei grosser Verdünnung noch stark sauer reagirt. Die meisten Metalle lösen sich in kalter verd. Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoff oder in heisser conc. Säure unter Entwickelung von schwefliger Säure *). Zu den basischen Metalloxyden zeigt die Schwefelsäure die stärkste Verwandtschaft; sie dient deshalb zur Abscheidung oder Darstellung anderer schwächerer Säuren aus ihren Salzen **). Die neutralen und die sauren schwefels. Salze sind, mit Ausnahme weniger, in Wasser löslich; die basisch schwefels. Salze einiger schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren. Schwerlöslich in Wasser (in 500 Th.) ist der schwefels. Kalk, SO_4Ca, noch schwerer löslich (in etwa 9000 Th.) der schwefels. Strontian, SO_4Sr, und (in 22,000 Th.) das schwefels. Blei, SO_4Pb; fast ganz unlöslich in Wasser ist der schwefels. Baryt, SO_4Ba. Zur Nachweisung und zur Bestimmung der Schwefelsäure in Verbindungen, welche in Wasser oder in Säuren auflöslich sind, versetzt man deshalb die zu prüfende mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit mit *Chlorbaryum* oder *salpeters. Baryt*. Der entstehende weisse, feinpulverige Niederschlag von schwefels. Baryt ist in conc. Salpetersäure oder Salzsäure ein wenig löslich.

---

*) z. B.: $Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2$. — $Cu + 2SO_4H_2 = SO_4Cu + SO_2 + 2H_2O$.

**) z. B.: $SO_4H_2 + NO_3K = SO_4HK + NO_3H$. — $SO_4H_2 + NaCl = SO_4HNa + HCl$ oder $SO_4H_2 + 2NaCl = SO_4Na_2 + 2HCl$.

Man hat bei Anstellung dieser Reaction darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht zu viel Salz- oder Salpetersäure enthält, sofern Chlorbaryum selbst und noch mehr salpeters. Baryt in sehr sauren Flüssigkeiten schwerlöslich sind. Eine aus diesen letzteren Salzen bestehende Fällung löst sich leicht auf Zusatz von Wasser, während schwefels. Baryt auch in sehr viel Wasser nicht verschwindet. Bei Aufsuchung sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure (namentlich in Salpetersäure enthaltenden Lösungen), ist es erforderlich, die mit dem Barytsalz versetzte Flüssigkeit einige Zeit stehen zu lassen. Der bei Gegenwart von freier Salpetersäure oder salpeters. Salzen ausgefällte schwefels. Baryt reisst, in der Regel, etwas salpeters. Baryt mit nieder, der durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen ist. Er muss dann, bei quantitativen Bestimmungen, nach dem Glühen mit Salzsäure behandelt und nochmals ausgewaschen werden. Frisch gefällter schwefels. Baryt läuft in der Regel trüb durchs Filter; kocht man die saure Flüssigkeit kurze Zeit mit dem Niederschlag, so erhält man ein klares Filtrat. — In Alkohol sind die schwefels. Salze unlöslich; Kalk, Strontian und Bleioxyd werden bei Gegenwart von Alkohol vollständig durch Schwefelsäure gefällt; schwefels. Blei ist schwerer löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser (in 36,500 Th.), als in reinem. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit den fixen Alkalien, den alkalischen Erden und mit Bleioxyd werden durch Glühen für sich nicht zerlegt; alle übrigen schwefels. Salze zersetzen sich hierbei, indem je nach der Qua-

lität der Base theils Schwefelsäure, theils schweflige Säure und Sauerstoff entweichen. Durch Glühen mit Kohle werden alle schwefels. Salze zerlegt; die schwefels. Alkalien und alkalischen Erden gehen hierbei in lösliche Schwefelmetalle über; die übrigen entwickeln schweflige Säure. — Die in Wasser und in Säuren unlöslichen schwefels. Salze werden durch Schmelzen mit kohlens. Alkalien vollständig zersetzt*). Behandelt man die geschmolzene Masse mit heissem Wasser (nicht mit Säuren), filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, so lässt sich jetzt mittelst Chlorbaryum die Schwefelsäure nachweisen. Schwefels. Strontian und Kalk werden durch Digeriren mit einer conc. Lösung von kohlens. Ammoniak in der Kälte völlig zersetzt; schwefels. Baryt bleibt unzersetzt. Einem Gemenge von schwefels. Baryt und schwefels. Blei kann durch basisch weins. Ammoniak oder unterschwefligs. Natron das Bleisalz entzogen werden. — Zur Erkennung freier Schwefelsäure (oder anderer Mineralsäuren) neben einer organischen Säure versetzt man eine verd. hellgelbe Lösung von reinem essigs. Eisenoxyd (frei von Eisenchlorid und essigs. Alkali) mit etwas Schwefelcyankalium. Einige Tropfen einer Flüssigkeit, welche eine freie Mineralsäure enthält, erzeugt sodann die blutrothe Farbe des Schwefelcyaneisens. Ebenso bildet sich blaue Jodstärke in einer Mischung von Jodkaliumstärkekleister und verd. essigs. Eisenoxyd erst auf Zusatz einer Mineralsäure.

---

*) z. B.: $SO_4Ba + CO_3Na_2 = SO_4Na_2 + CO_3Ba$.

— (Ueber die Entdeckung der Schwefelsäure vor dem Löthrohr s. S. 168).

c. *Schweflige Säure.* — Die nur als Anhydrid, SO_2, bekannte, beim Verbrennen des Schwefels, sowie beim Rösten von Schwefelmetallen und beim Erhitzen von conc. Schwefelsäure mit Kohle, Kupfer und Quecksilber entstehende schweflige Säure ist bei gew. Temp. ein farbloses, erstickend riechendes, von Wasser ziemlich leicht absorbirbares Gas; die wässrige Lösung hat den Geruch und die wesentlichen chemischen Eigenschaften des Gases, verliert dasselbe aber beim Erhitzen vollständig; an der Luft verwandelt sich die schweflige Säure in der wässrigen Lösung langsam in Schwefelsäure. Die neutralen und sauren schwefligs. Alkalien, SO_3M_2 und SO_3MH, sind leicht löslich in Wasser; die schwerlöslichen Salze lösen sich meist leicht in schwefliger Säure und scheiden sich beim Erhitzen dieser Lösung zum Sieden wieder ab. Schwefelsäure oder Salzsäure entwickeln aus den schwefligs. Salzen das Anhydrid; durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie durch Salpetersäure, durch Chlor, Brom oder Jod bei Gegenwart von Wasser gehen sie leicht in schwefels. Salze über. — *Chlorbaryum* erzeugt in der Lösung eines neutralen schwefligs. Salzes einen Niederschlag von weissem schwefligs. Baryt, SO_3Ba; aus der Auflösung dieses Niederschlags in verd. Salzsäure scheidet sich auf Zusatz eines Oxydationsmittels sogleich schwefels. Baryt ab. *Essigs. Blei* fällt weisses, schwefligs. Blei, SO_3Pb; *salpeters. Silber* weisses, käsiges, schwefligs. Silber, SO_3Ag_2, welches beim Kochen unter

Schwärzung in schwefels. Silber, Metall und schweflige Säure zerfällt*).

Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel; sie fällt aus Goldchlorid braunes metallisches Gold und verwandelt Chromsäure sogleich in grünes Chromoxyd, Arsensäure bei längerem Erwärmen in arsenige Säure, Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Quecksilberchlorid in Chlorür, tellurige Säure oder selenige Säure in metallisches Tellur oder Selen u. s. w. — Metallisches Zink löst sich in schwefliger Säure ohne Gasentwickelung zu schwefligs. und unterschwefligs. Salz**). Mit Zink und Salzsäure entwickeln schweflige Säure oder schwefligs. Salze Schwefelwasserstoff, erkennbar durch Bleipapier. Durch diese Reaction lassen sich die kleinsten Mengen von schwefliger Säure (in der Salzsäure z. B.) nachweisen. Mehrere der folgenden Säuren des Schwefels verhalten sich ähnlich. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sich die wässrige schweflige Säure unter Fällung von Schwefel und Bildung von Pentathionsäure. — Erwärmt man eine Auflösung von schwefliger Säure mit Zinnchlorür und Salzsäure, so fällt nach und nach gelbes Zinnsulfid nieder; durch Zusatz eines Tropfens eines löslichen Kupferoxydsalzes wird diese Reaction (in Folge der Bildung von schwarzem Schwefelkupfer) empfindlicher. Versetzt man eine Lösung von Zinkvitriol mit wenig Nitroprussidnatrium und dann mit einem neutralen schwefligs. Salz, so

*) $2SO_3Ag_2 = SO_4Ag_2 + SO_2 + Ag_2$.
**) $2Zn + 3SO_3H_2 = SO_3Zn + S_2O_3Zn + H_2O$.

färbt sich die Flüssigkeit roth, wenn die Menge des schwefligs. Salzes nicht zu gering war. Auf Zusatz von Ferrocyankalium tritt dann die rothe Färbung ein; bei einer grösseren Menge von schwefligs. Salz entsteht ein purpurrother Niederschlag. Mit unterschwefligs. Salzen tritt diese Reaction nicht ein. — Von Bleisuperoxyd wird das schwefligs. Gas sehr leicht und vollständig absorbirt*); bringt man in ein Gasgemenge, welches schweflige Säure enthält, einen mit Stärkekleister und gelöstem jods. Kali befeuchteten Glasstab, so entsteht sogleich blaue Jodstärke.

Beim Erhitzen für sich zerfallen die schwefligs. Alkalien in schwefels. Salz und in Schwefelmetall**). Vor dem Löthrohr verhalten sie sich wie die übrigen Schwefelverbindungen (S. 168).

Die schweflige Säure ist die einzige Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche durch Jod (in sehr verdünnter 0,04 pCt. SO_2 enthaltender Lösung vollständig) in Schwefelsäure übergeführt wird***). Dieses Verhalten dient (bei Anwendung einer titrirten Jodlösung) zu ihrer quantitativen Bestimmung.

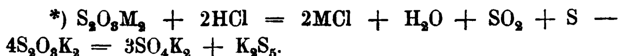
d. *Unterschweflige* (*dithionige*) *Säure*, $S_2O_3H_2$. — Diese, nur in der Form ihrer Salze bekannte Säure entsteht beim Kochen einer Lösung von neutralem schwefligs. Alkali mit Schwefel, beim Vermischen der Lösung eines Polysulfids der Alkalimetalle mit neutralem schwefligs. Salz, sowie, neben Schwefelmetall,

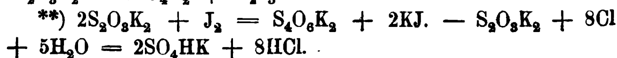
*) $PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb$.

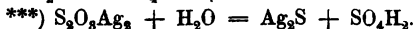
**) $4SO_3K_2 = 3SO_4K_2 + K_2S$.

***) $SO_2 + 2H_2O + J_2 = SO_4H_2 + 2HJ$.

beim Auflösen von Schwefel in ätzenden Alkalien. — Die unterschwefligs. Salze sind fast sämmtlich in Wasser löslich und zerfallen, in Berührung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, in conc. Lösung und beim Erwärmen sogleich, in verd. Lösung langsam, in schweflige Säure und Schwefel, in der Glühhitze entwickeln sie Schwefel und schweflige Säure, während Schwefelmetall und schwefels. Salz im Rückstand bleibt*). Die unterschwefligs. Alkalien lösen Chlorsilber, Jodsilber, Quecksilberchlorür, sowie schwefels. Blei; mit Jod setzen sie sich in tetrathions. Salz und Jodmetall um; durch wässriges Chlor oder unterchlorigs. Natron werden sie leicht zu saurem schwefels. Salz oxydirt**). — *Salpeters. Silber* erzeugt in der Lösung eines unterschwefligs. Salzes einen weissen Niederschlag von unterschwefligs. Silber, $S_2O_3Ag_2$, löslich in unterschwefligs. Natron und rasch, besonders beim Erwärmen, in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfallend***). Aehnlich verhalten sich Bleioxyd- und Quecksilberoxydsalze; Zinnchlorür bewirkt eine braune, salpeters. Quecksilberoxydul sogleich eine schwarze Fällung. Der unterschwefligs. Baryt, $S_2O_3Ba + H_2O$, ist schwerlöslich. Gegen Zink und Salzsäure verhalten sich die unterschwefligs. Salze analog wie die schwefligs. Salze. — Zur Nachweisung eines unterschwefligs. Salzes neben einem löslichen


*) $S_2O_3M_2 + 2HCl = 2MCl + H_2O + SO_2 + S$ — $4S_2O_3K_2 = 3SO_4K_2 + K_2S_5$.


**) $2S_2O_3K_2 + J_2 = S_4O_6K_2 + 2KJ$. — $S_2O_3K_2 + 8Cl + 5H_2O = 2SO_4HK + 8HCl$.

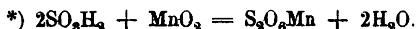

***) $S_2O_3Ag_2 + H_2O = Ag_2S + SO_4H_2$.

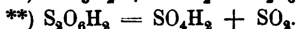
Schwefelmetall (wie in der Schwefelleber) zersetzt man das letztere durch ein neutrales Zinksalz und prüft die von dem Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit durch Erwärmen mit Salzsäure u. s. w. auf unterschweflige Säure.

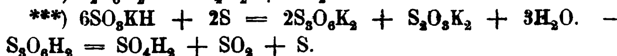
e. *Unterschwefelsäure* (*Dithionsäure*), $S_2O_6H_2$. — Entsteht bei der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Mangansuperoxyd in der Kälte*). Zerfällt beim Verdampfen oder Kochen ihrer wässrigen Lösung, die Salze erst beim Glühen, in Schwefelsäure und schweflige Säure**). Die Salze sind sämmtlich löslich in Wasser und werden durch Chlorbaryum erst nach dem Erwärmen mit Salpetersäure oder Salzsäure und chlors. Kali gefällt.

f. *Polythionsäuren.* — Die nur als Kalisalz bekannte *Trithionsäure*, $S_3O_6H_2$, entsteht durch Digestion von saurem schwefligs. Kali mit Schwefel und zerfällt beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung wie beim Glühen des Kalisalzes in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel***). — Die durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligs. Salz entstehende *Tetrathionsäure*, $S_4O_6H_2$ †), wie auch die als Umsetzungsproduct von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung auftretende *Pentathionsäure*, $S_5O_6H_2$ ††), verhalten

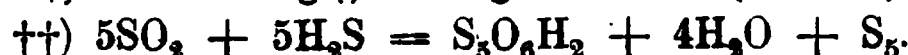
---


*) $2SO_3H_2 + MnO_2 = S_2O_6Mn + 2H_2O$.


**) $S_2O_6H_2 = SO_4H_2 + SO_2$.


***) $6SO_3KH + 2S = 2S_3O_6K_2 + S_2O_3K_2 + 3H_2O$. — $S_3O_6H_2 = SO_4H_2 + SO_2 + S$.

†) Die Bildungsgleichung s. S. 166 (Note **).


††) $5SO_2 + 5H_2S = S_5O_6H_2 + 4H_2O + S_5$.

sich der Trithionsäure sehr ähnlich; sie zerfallen wie diese beim Erhitzen ihrer Lösung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel; beim Kochen mit Kali entsteht auch Schwefelkalium. Die Lösung eines trithions. Salzes wird durch salpeters. Quecksilberoxydul sogleich schwarz gefällt; tetrathions. Salze oder eine Lösung der freien Pentathionsäure geben damit einen gelben, erst beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Alle Polythionsäuren und auch die unterschweflige Säure zerfallen beim Kochen mit Cyanquecksilber unter Bildung von Schwefelsäure, Blausäure und Schwefelquecksilber, welchem letzteren bei der Tetrathionsäure 1 At., bei der Pentathionsäure 2 At. Schwefel beigemengt ist*).

Auffindung des Schwefels auf trockenem Wege und vor dem Löthrohr. — Reiner Schwefel schmilzt, auf Platinblech erhitzt, und verflüchtigt sich vollkommen; er verbrennt dabei mit blauer Flamme zu schwefliger Säure die an ihrem Geruch leicht erkennbar ist. Alle im Vorstehenden abgehandelten Schwefelverbindungen oder ihre Salze, ohne Ausnahme, liefern mit Soda oder mit Soda und Cyankalium im Kohlengrübchen in der Reductionsflamme geglüht, Schwefelleber (Hepar), erkennbar daran, dass die geglühte Masse mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt oder, nach dem Befeuchten, auf blankem Silberblech einen schwarzbraunen

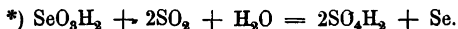
---

*) $S_2O_3H_2 + H_2O + HgCy_2 = SO_4H_2 + 2HCy + HgS$. — $S_3O_6H_2 + 2H_2O + HgCy_2 = 2SO_4H_2 + 2HCy + HgS$. — $S_4O_6H_2 + 2H_2O + HgCy_2 = 2SO_4H_2 + 2HCy + HgS + S$. — $S_5O_6H_2 + 2H_2O + HgCy_2 = 2SO_4H_2 + 2HCy + HgS + S_2$.

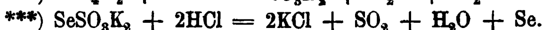
Fleck verursacht; hat man eine organische Verbindung auf Schwefel zu untersuchen, so schmilzt man sie auf Silberblech mit Kalihydrat, wo nach dem Auflösen in Wasser ein schwarzer Fleck bleibt; oder man zersetzt dieselbe durch Salpetersäure, Salzsäure und chlors. Kali oder durch Schmelzen mit (schwefelsäurefreiem) kohlens. oder ätzendem Alkali und Salpeter und prüft die saure Lösung mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure. Manche schwefelhaltige organische Verbindungen zersetzen sich schon durch Kochen mit starker Kalilauge unter Bildung von Schwefelkalium; Bleisalze erzeugen alsdann in der alkalischen Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag. — Eine auf Platindraht mit Kieselsäure gesättigte Sodaperle liefert, mit irgend einer Schwefelverbindung der Reductionsflamme ausgesetzt, je nach der Menge des Schwefels ein gelbes, gelbbraunes oder röthlichbraunes Glas.

2. [**Selen**, Se = 79,4]. = Findet sich spurweise als Begleiter des Schwefels, sowie in Verbindung mit Blei, Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber. Bei der Verwendung selenhaltiger Schwefelkiese zur Schwefelsäurefabrikation sammelt es sich in relativ reichlicherer Menge im Selenschlamm oder -Flugstaub an. — Spröde, fast schwarze, in dünner Schicht roth durchscheinende Masse von muschligem Bruch, oder krystallinisch dunkelgrau metallglänzend oder, frisch gefällt, fast zinnoberrothes Pulver. Das amorphe Selen ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, das krystallinische löst sich darin. Es schmilzt etwas schwerer als Schwefel, verwandelt sich in höherer Temperatur in einen gelben

Dampf und verbrennt an der Luft unter Verbreitung eines eigenthümlichen Rettiggeruchs zu dem Anhydrid der selenigen Säure, SeO_2. Löst sich in conc. Salpetersäure oder Königswasser als selenige Säure, SeO_3H_2. *Schwefelwasserstoff* fällt aus der wässerigen Lösung der selenigen Säure citrongelbes Schwefelselen, SeS_2, löslich in Schwefelammonium und rasch in ein rothes Gemenge beider Elemente zerfallend. *Schweflige Säure*, sowie auch Zink und Eisen, scheiden beim Erwärmen rothes, bald grauschwarz werdendes amorphes Selen ab*). — Die beim Schmelzen von Selen oder seleniger Säure mit Salpeter als Kalisalz entstehende Selensäure, SeO_4H_2, verhält sich der Schwefelsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser leicht dadurch, dass sie, für sich wie in ihren Salzen, durch Erwärmen mit conc. Salzsäure leicht unter Chlorentwickelung in selenige Säure zerfällt**), aus welcher dann durch schweflige Säure Selen abgeschieden werden kann. — Das Selen löst sich in der Wärme in neutralem schwefligs. Kali in reichlicher Menge unter Bildung von selendithionigs. Kali, $SeSO_3K_2$; durch Uebersättigen mit Salzsäure wird aus dieser Lösung der ganze Selengehalt ausgefällt***). Auch in Cyankalium löst sich das Selen zu Selencyankalium, KCySe, aus welchem beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure das Selen ebenfalls abgeschieden wird†). —


*) $SeO_3H_2 + 2SO_2 + H_2O = 2SO_4H_2 + Se$.


**) $SeO_4H_2 + 2HCl = SeO_3H_2 + H_2O + Cl_2$.


***) $SeSO_3K_2 + 2HCl = 2KCl + SO_2 + H_2O + Se$.


†) $KCySe + HCl = KCl + CyH + Se$.

Alle Selenverbindungen liefern mit Soda auf der Kohle den charakteristischen Rettiggeruch und einen Rückstand, der blankes Silber schwärzt und mit Säuren übelriechenden, leicht zersetzbaren Selenwasserstoff, SeH_2, entwickelt. Die selenigs. und selens. Salze liefern beim Glühen mit Salmiak ein Sublimat von Selen, die Selenmetalle beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre. — Der Selenschlamm enthält, neben Selen, Selenquecksilber, selens. und selenigs. Salzen, schwefels. Blei, Kieselsäure u. s. w. Um daraus das Selen abzuscheiden, erhitzt man ihn, mit $^1/_4$ Salpeter gemischt, mit einem Gemisch von gleichen Th. Vitriolöl und Wasser bis zur Verflüchtigung aller Salpetersäure, und kocht das verd. Filtrat unter Zusatz von ($^1/_2$) Kochsalz ein. Aus der erkalteten und abgegossenen Flüssigkeit fällt man das Selen durch Einleiten von schwefliger Säure, indem man zuletzt zum Sieden erhitzt. Ein einfacheres Verfahren besteht darin, den Selenschlamm mit einer Lösung von neutralem schwefligs. Natron in der Wärme zu behandeln und aus dem Filtrat das Selen durch Uebersättigen mit einer Säure zu fällen. Das nach dem ersten Verfahren gewonnene Selen hinterlässt bei der Destillation kleine Mengen von Blei, Kupfer und Eisen als Selenmetalle; vom Quecksilber befreit man es durch Wiederauflösen in Königswasser, Sättigen der salpetersäurefreien Flüssigkeit mit kohlens. Natron und Glühen der eingetrockneten Salzmasse. Die Auflösung der letzteren kocht man mit Salzsäure, und fällt das Selen mit schwefliger Säure aus.

3. **Phosphor**, P = 31. — Sehr verbreitet und zwar nur als dreibasisch phosphors. Salz, insbesondere als Kalksalz, begleitet von Fluorcalcium, im Apatit und Phosphorit, in der Ackererde, in der Asche der Pflanzen und der Knochen. — Der gewöhnliche Phosphor ist farblos oder gelblich, bei gew. Temp. fast wachsweich, äusserst leicht schmelzbar, bei Luftabschluss destillirbar und selbst mit Wasserdämpfen sich verflüchtigend. Er raucht an der Luft unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, leuchtet im Dunkeln, entzündet sich schon bei etwa 50° und verbrennt zu dem Anhydrid der Phosphorsäure, bei unzureichendem Sauerstoff zu dem Anhydrid der phosphorigen Säure. Ein mit salpeters. Silber befeuchteter Papierstreif schwärzt sich in der Luft, in der sich eine selbst sehr geringe Menge Phosphor langsam oxydirt. — Er ist sehr giftig, löst sich nicht in Wasser, kaum in Aether oder Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff. — Der sog. amorphe, aus dem gewöhnlichen durch Erhitzen auf 250—300° entstehende Phosphor ist ein braunrothes, an der Luft unveränderliches, im Dunkeln nicht leuchtendes Pulver. Er ist nicht giftig, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und entzündet sich erst oberhalb 250°, indem er, bei Luftabschluss, in die gewöhnliche Form übergeht. Beide Modificationen des Phosphors lösen sich in Salpetersäure oder Königswasser unter Bildung von gewöhnlicher Phosphorsäure. Beim Erwärmen des Phosphors mit Kalilauge entwickelt sich, unter gleichzeitiger Bildung von unterphosphorigs. Salz, Phosphor-

wasserstoff, PH_3 als farbloses, unangenehm riechendes, leicht entzündliches Gas, welches in Silber-, Kupfer- und Bleisalzen schwarze, in Quecksilberchlorid gelbe Niederschläge erzeugt. Mit freiem Wasserstoff gemengt, ertheilt es der Flamme desselben, wenn diese durch eine Porzellanplatte abgekühlt wird, eine grüne Färbung mit charakteristischen grünen Linien im Spectrum. Da Phosphormetalle, ebenso wie phosphorige Säure, unterphosphorige Säure und Phosphor in Berührung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure etwas Phosphorwasserstoff entwickeln, so lässt sich an diesem Verhalten unter Anwendung eines Wasserstoffentwickelungs-Apparates der kleinste Phosphorgehalt (im Eisen z. B.) mit Sicherheit nachweisen. (Ueber die Ermittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen vergl. den betr. Art. in der V. Abth.)

a. *Gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure*, PO_4H_3. — Wasserhelle, an der Luft zu einer syrupartigen Flüssigkeit zerfliessende Krystalle, die beim Erhitzen auf etwa 300° unter Wasserverlust in Pyrophosphorsäure, dann, oberhalb 400°, in Metaphosphorsäure übergehen und beim glühenden Schmelzen im Platintiegel sich verflüchtigen. Löst sich mit stark saurer Reaction in Wasser und auch in Alkohol; die wässrige Lösung oder die Lösung eines phosphors. Salzes in Essigsäure bewirkt beim Vermischen mit Eiweiss kein Gerinnen desselben. Die phosphors. Alkalien sind, mit alkalischer Reaction, löslich in Wasser; die in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen phosphors. Salze lösen sich leicht in Salpetersäure oder Salzsäure,

die frischgefällten phosphors. alkalischen Erden auch in Essigsäure; durch Neutralisiren mit Ammoniak, mit einem ätzenden oder kohlens. Alkali wird aus dieser sauren Lösung das phosphors. Salz wieder unverändert ausgefällt. *Salpeters. Silber* fällt aus der Lösung eines phosphors. Alkalis gelbes phosphors. Silber, PO_4Ag_3, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer, wenn das angewendete phosphors. Salz der Formel PO_4M_2H entsprach, sie ist neutral mit einem phosphors. Salz von der Formel PO_4M_3 *). *Essigs. Blei* fällt weisses, amorphes phosphors. Blei, $(PO_4)_2Pb_3$, unlöslich in Ammoniak und in Essigsäure, löslich in Salpetersäure und in Kalilauge; es enthält bei Gegenwart von Chlormetallen Chlorblei in chemischer Verbindung und schmilzt auf Kohle vor dem Löthrohr zu einer beim Erkalten eckig krystallisirenden Perle. Vermischt man phosphors. Natron mit etwas Ammoniak und dann mit *Chlorcalcium*, so scheidet sich weisser, gallertartiger phosphors. Kalk, $(PO_4)_2Ca_3$, ab, in reinem Wasser fast ganz unlöslich, in kohlensäurehaltigem Wasser, sowie in Ammoniaksalzen etwas löslich, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslich und daraus durch Ammoniak unverändert fällbar; aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des phosphors. Natrons scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium das Salz $PO_4CaH + 2H_2O$ ab; ohne

---

*) $PO_4Na_2H + 3NO_3Ag = PO_4Ag_3 + 2NO_3Na + NO_3H$ — $PO_4Na_3 + 3NO_3Ag = PO_4Ag_3 + 3NO_3Na$.

Zusatz von Essigsäure besteht der Niederschlag aus einem Gemenge beider Salze. *Chlorbaryum* verhält sich analog wie Chlorcalcium. *Schwefels. Magnesia* fällt auch aus conc. Lösung nur allmählig phosphors. Magnesia, $PO_4MgH + 7H_2O$; in der Siedhitze oder mit neutralem phosphors. Natron, PO_4Na_3, bildet sich sogleich das Salz $(PO_4)_2Mg_3 + 5H_2O$ als pulveriger Niederschlag. Eine Mischung von schwefels. Magnesia mit Salmiak und Ammoniak erzeugt dagegen eine, in sehr verd. Lösung erst nach einiger Zeit entstehende, krystallinische Fällung von phosphors. Magnesia-Ammoniak, $PO_4MgNH_4 + 6H_2O$; unlöslich in verd. Ammoniak, leicht löslich in Säuren, selbst in Essigsäure. Dieses beim Glühen in pyrophosphors. Magnesia, $P_2O_7Mg_2$, übergehende*) Salz dient zur Erkennung und Bestimmung der Magnesia (vgl. S. 22) und (bei Abwesenheit von Arsensäure) auch der Phosphorsäure in ihren in Wasser löslichen Verbindungen. *Eisenchlorid* fällt wasserhaltiges gelblich weisses phosphors. Eisenoxyd, $(PO_4)_2Fe_2$, löslich in Salzsäure, Eisenchlorid, essigs. Eisenoxyd und Ammoniak, unlöslich in Essigsäure. Diese letztere Eigenschaft ermöglicht es, dass der Niederschlag auch entsteht, wenn die Lösung einer phosphors. alkalischen Erde in (nicht zu viel) Salzsäure mit essigs. Natron und dann mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt wird. Vermischt man die salzs. Lösung eines phosphors. Salzes (z. B. des Kalks, der Magnesia, des Mangans, Nickels oder

---

*) $2PO_4MgNH_4 = P_2O_7Mg_2 + 2NH_3 + H_2O$.

Kobalts) nachdem man erforderlichen Falls die überschüssige Säure durch Ammoniak oder kohlens. Natron abgestumpft hat, mit essigs. Natron und dann mit Eisenchlorid bis zur röthlichen (die Bildung von essigs. Eisenoxyd andeutenden) Färbung und erhitzt nun zum Sieden, so enthält der entstehende röthlichbraune, mit heissem Wasser zu waschende Niederschlag neben aller Phosphorsäure auch alles Eisenoxyd, sofern die Lösung des essigs. Eisenoxyds in der Siedhitze unter Abscheidung des Oxyds völlig zersetzt wird*). Auf diesem Verhalten beruht ein Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure mittelst einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, sowie die vollständige Abscheidung der Phosphorsäure und des Eisenoxyds aus Auflösungen, in welchen noch Kalk, Magnesia, Mangan u. s. w. zu erkennen oder zu bestimmen sind. Arsensäure verhält sich unter diesen Umständen genau wie die Phosphorsäure und ebenso wird die Thonerde ähnlich wie das Eisenoxyd, jedoch nicht so vollständig ausgefällt. — *Essigs. Uranoxyd* fällt aus der wässrigen oder essigs. Lösung der phosphors. Salze gelbes phosphors. Uranoxyd, $PO_4H(UrO)_2 + 3H_2O$, unlöslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren; bei Gegenwart von Ammoniaksalzen ist der Niederschlag phosphors. Uranoxyd-Ammoniak, $PO_4(NH_4)(UrO)_2$. Da der kleinste Ueber-

---

*) z. B.: $(PO_4)_2Ca_3 + Fe_2Cl_6 = (PO_4)_2Fe_2 + 3CaCl_2$. — $6C_2H_3O_2Na + Fe_2Cl_6 = 2(C_2H_3O_2)_3Fe + 6NaCl$. — $2[(C_2H_3O_2)_3Fe] + 3H_2O = 6C_2H_4O_2 + Fe_2O_3$.

schuss des zur Fällung verbrauchten Uransalzes durch die röthliche Färbung erkennbar ist, welche Ferrocyankalium in einigen Tropfen der Flüssigkeit hervorruft, so lässt sich die Phosphorsäure in essigs. Lösung mittelst einer titrirten Lösung von essigs. Uranoxyd volumetrisch bestimmen. — Versetzt man eine, viel freie Salpetersäure enthaltende Lösung von molybdäns. Ammoniak*) mit einer kleinen Menge eines phosphors. Salzes oder mit einer auch nur Spuren von Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, unter Beobachtung der Vorsicht, dass das molybdäns. Ammoniak stets in grossem Ueberschuss bleibt, so entsteht sogleich oder nach kurzer Zeit ein gelber, körnig krystallinischer Niederschlag von phosphormolybdäns. Ammoniak, $10MoO_3 + PO_4(NH_4)_3$, (vgl. S. 149), das in Wasser und verd. Säuren (bei Gegenwart von molybdäns. Ammoniak) ganz unlöslich ist, aber in überschüssiger Phosphorsäure, sowie in Ammoniak und fixen Alkalien sich löst. Dieses Verhalten eignet sich vorzugsweise zur Erkennung von Spuren der Phosphorsäure in Gesteinen, in der Ackererde, in den Absätzen von Mineralwässern u. s. w., sowie auch zur genauen Bestimmung kleiner Mengen derselben neben Eisenoxyd, Thonerde und anderen Basen. Man löst zu letzterem Zweck den mit etwas verd. molybdäns. Ammoniak

*) Die hierzu erforderliche Lösung erhält man durch Vermischen einer Auflösung von 1 Th Molybdänsäure in 6 bis 8 Th. wässrigem Ammoniak mit 15 bis 20 Th. Salpetersäure, Erwärmen und Abgiessen der farblosen Flüssigkeit von etwa ausgeschiedener Molybdänsäure oder phosphormolybdäns. Ammoniak.

ausgewaschenen Niederschlag in Ammoniak und fällt die Phosphorsäure mit einer Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak als phosphors. Ammoniak-Magnesia aus. Es ist zu beachten, dass Arsensäure gegen molybdäns. Ammoniak sich analog wie die Phosphorsäure verhält; der gelbe Niederschlag entsteht aber erst beim Erhitzen; Kieselsäure bedingt eine gelbe Färbung, keine Fällung. — *Salpeters. Wismuth* fällt aus einer verd. salpeters. Lösung eines phosphors. Salzes weisses phosphors. Wismuth, PO_4Bi, das zur Bestimmung der Phosphorsäure dienen kann, da es durch Waschen mit heissem Wasser und Glühen nicht zersetzt wird. Enthält die Lösung des phosphors. Salzes auch Schwefelsäure oder Salzsäure, so sind diese vorher durch salpeters. Baryt oder salpeters. Silber und dann der Ueberschuss des Silbers durch Schwefelwasserstoff und der letztere durch einen Kohlensäurestrom zu entfernen. — Verdampft man die Lösung eines phosphors. Salzes in überschüssiger Salpetersäure mit metallischem Quecksilber im Wasserbade zur vollkommenen Trockne und behandelt den säurefreien Rückstand mit Wasser, so bleibt alle Phosphorsäure als phosphors. Quecksilberoxydul ungelöst, während die Lösung die vorhanden gewesenen Basen als salpeters. Salze enthält. Dieses Verhalten lässt sich zur Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden, aber nicht von der Thonerde anwenden; enthielt das phosphors. Salz Eisenoxyd, so findet sich dieses theils im löslichen, theils im unlöslichen Antheil. In letzterem bestimmt man die Phosphorsäure,

nach dem Verjagen des Quecksilbers durch gelindes Glühen mit kohlens. Alkali, als phosphors. Ammoniak-Magnesia; in dem in Wasser löslichen Theil können die Basen bestimmt werden, nachdem das Quecksilber durch Salzsäure und Ammoniak oder durch gelindes Glühen der eingetrockneten Salze entfernt ist. — Verdampft man die (keine Salzsäure oder Schwefelsäure enthaltende) salpeters. Lösung einer phosphors. alkalischen Erde mit einem Ueberschuss von salpeters. Eisenoxyd zur Trockne, unter Erhitzung des Rückstandes auf 160 bis 180^0, so lange noch saure Dämpfe entweichen, so enthält derselbe die alkalischen Erden (einschliesslich der Magnesia) als in Wasser lösliche Salze, und das Eisenoxyd mit aller Phosphorsäure als unlösliches basisch phosphors. Salz. Bei Anwendung einer Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt erfährt man die Menge der Phosphorsäure, wenn man das zugesetzte Eisenoxyd von dem Gewicht des geglühten unlöslichen Rückstands abzieht. — Versetzt man die Lösung der phosphors. alkalischen Erden in wenig Salpetersäure mit salpeters. Silber und kohlens. Silber bis zur neutralen Reaction, so wird sämmtliche Phosphorsäure als phosphors. Silber, PO_4Ag_3, ausgefällt, während die Basen (neben dem durch Salzsäure entfernbaren Ueberschuss des Silbersalzes) als salpeters. Salze gelöst bleiben. Das abgeschiedene Silbersalz wird in verd. Salpetersäure gelöst, das Silber mit Salzsäure und dann die Phosphorsäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia ausgefällt. Thonerde und Eisenoxyd werden hierbei durch das kohlens. Silber eben-

falls niedergeschlagen. — Digerirt man die Auflösung der phosphors. alkalischen Erden in wenig Salzsäure mit überschüssigem kohlens. Baryt, so gehen die Basen als Chlormetalle in Lösung, während die ganze Menge der Phosphorsäure im unlöslichen Rückstand enthalten ist. Auch hier werden Thonerde und Eisenoxyd durch den kohlens. Baryt gleichzeitig mit der Phosphorsäure ausgefällt.

Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd lässt sich die Phosphorsäure durch Ausfällung der salzs. oder (bei Blei) der salpeters. Lösung mit Schwefelsäure (bei Kalk unter Zusatz von Alkohol) trennen. Phosphors. Blei zersetzt sich, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium behandelt, vollständig in Schwefelblei und Phosphorsäure oder phosphors. Ammoniak; ebenso wird phosphors. Eisen durch Schwefelammonium in Schwefeleisen und sich lösendes phosphors. Ammoniak zerlegt. — Zur Erkennung und schärferen Trennung kleiner Mengen Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd wird die salzs. Lösung (welche auch alkalische Erden enthalten kann) heiss mit saurem schwefligs. Natron versetzt bis zur völligen Reduction des Eisenoxyds zu Eisenoxydul, daran erkennbar, dass kohlens. Natron in der Flüssigkeit eine fast weisse Fällung erzeugt; nach dem Verjagen der überschüssigen schwefligen Säure durch Erhitzen wird die Lösung nahezu mit kohlens. Natron neutralisirt und dann einige Tropfen Chlorwasser und essigs. Natron zugefügt. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure fällt weisses phosphors. Eisen nieder. Man fügt nun tropfenweise

mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Der alle Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird zur Bestimmung derselben in Salzsäure gelöst, die Lösung nach dem Zusatz von Weinsäure mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure mit einer Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak ausgefällt. Dieses Verfahren zur Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd ist auch bei Anwesenheit von Thonerde anwendbar, es ist aber zweckmässig, die phosphors. Ammoniak-Magnesia wegen eines möglichen Gehalts an basisch weins. Magnesia nochmals in Salzsäure zu lösen und durch Ammoniak zu fällen. Die quantitative Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd lässt sich auch in der Art ausführen, dass man den aus basisch phosphors. Eisenoxyd bestehenden Niederschlag in salzs. Lösung mit schwefligs. Natron erwärmt, nach dem Uebersättigen mit Natronlauge zum Sieden erhitzt, das abgeschiedene schwarze Eisenoxyduloxyd abfiltrirt und im Filtrat die Phosphorsäure (bei Anwesenheit von Thonerde unter Zusatz von Weinsäure) als phosphors. Ammoniak-Magnesia ausfällt.

Die nach der Formel PO_4M_3 zusammengesetzten phosphors. Salze erleiden beim Glühen für sich keine Veränderung; die Salze PO_4M_2H geben dabei unter Wasserverlust in pyrophosphors. Salze, $P_2O_7M_4$ über, die Salze PO_4MH_2 verwandeln sich in metaphosphors. Salze, PO_3M; nach dem Glühen mit überschüssigem kohlens. Alkali enthält die Masse stets dreibasisch phosphors. Salz, PO_4M_3. Phosphors. Baryt, -Strontian

und -Kalk werden durch Schmelzen mit kohlens. Natron-Kali nur unvollständig zerlegt, so dass bei der Behandlung mit Wasser sich nur ein Theil der Phosphorsäure als Alkalisalz löst; die Mehrzahl der in Wasser unlöslichen phosphors. Salze, wie phosphors. Magnesia, -Zink, -Mangan, -Nickel, -Kobalt, -Kupfer und -Eisen, werden dagegen beim Schmelzen mit kohlens. Alkali so vollständig zersetzt, dass beim Behandeln mit Wasser die ganze Menge der Phosphorsäure als dreibasisches Salz in Lösung geht. Phosphors. Thonerde wird nur durch Schmelzen mit 6 Th. kohlens. Alkali unter Zusatz von 1—$1^1/_2$ Th. Kieselsäure so vollständig zerlegt, dass bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser unter Zusatz von zweifach-kohlens. Ammoniak, alle Phosphorsäure sich löst, indem kiesels. Thonerde-Natron im Rückstand bleibt.

Die dreibasische Phosphorsäure oder ihre Salze sind durch ihr Verhalten in salpeters. Lösung gegen molybdäns. Ammoniak, in essigs. Lösung gegen Eisenoxyd- und Uranoxydsalze, in neutraler Lösung gegen Magnesiasalze (bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak) so bestimmt charakterisirt, dass ihre Unterscheidung von anderen Säuren keine Schwierigkeiten bietet. Von der sehr nahe verwandten und vielfach dieselben Reactionen zeigenden Arsensäure unterscheidet sie sich leicht durch die Nichtfällbarkeit mittelst Schwefelwasserstoff, sowie dadurch, dass sie in Berührung mit Zink und Schwefelsäure unverändert bleibt.

b. *Pyrophosphorsäure*, $P_2O_7H_4$. Entsteht, wie erwähnt, beim Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure auf 200 bis 300^0 oder beim Glühen der phosphors. Salze PO_4M_2H, und bildet eine krystallinische, leicht in Wasser lösliche, Eiweiss ebenfalls nicht coagulirende Masse. In wässeriger Lösung verwandelt sich die freie Säure bei gew. Temp. nur langsam, in der Siedhitze rascher in dreibasische Phosphorsäure. Die pyrophosphors. Alkalien sind löslich in Wasser und verwandeln sich in dieser Lösung erst beim Kochen mit einer Mineralsäure in dreibasisch phosphors. Salze. Aus der Lösung eines pyrophosphors. Alkalis fällt *Chlorbaryum* weissen pyrophosphors. Baryt, $P_2O_7Ba_2$, löslich in Salzsäure. *Chlorcalcium* verhält sich analog. *Salpeters. Silber* fällt weisses pyrophosphors. Silber, $P_2O_7Ag_4$, löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. *Schwefels. Magnesia* erzeugt eine Fällung von pyrophosphors. Magnesia, $P_2O_7Mg_2$, die sich aber in einem Ueberschuss des Magnesiasalzes, wie auch des pyrophosphors. Natrons wieder löst und daraus durch Kochen, aber nicht durch Ammoniak wieder gefällt wird. *Molybdäns. Ammoniak* bewirkt in salpeters. Lösung keine Fällung, so lange die Pyrophosphorsäure noch nicht in die dreibasische Form übergegangen ist.

c. *Metaphosphorsäure*, PO_3H. — Entsteht beim Auflösen des weissen, zerfliesslichen Phosphorsäure-Anhydrids, P_2O_5, in Wasser*), beim stärkeren Erhitzen des Phosphorsäurehydrats und beim Glühen der

*) $P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H$.

phosphors. Salze PO_4MH_2. — Glasartige, zerfliessliche Masse, die in wässriger Lösung Eiweiss coagulirt und in der Siedhitze rasch in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht. Existirt als Natronsalz in mehreren polymeren Modificationen, deren wässrige Lösung mit salpeters. Silber weisse Niederschläge von metaphosphors. Silber, PO_3Ag, geben. Durch eine Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak wird die Metaphosphorsäure nicht gefällt; durch molybdäns. Ammoniak unter Zusatz von Salpetersäure erst dann, wenn durch die Einwirkung der letzteren gewöhnliche Phosphorsäure entstanden ist. — Bringt man auf der Kohle ein Stückchen metallisches Zink in eine schmelzende Perle von metaphosphors. Natron oder von glasiger Metaphosphorsäure, so entwickeln sich, unter theilweiser Reduction der Phosphorsäure, lebhaft brennende Phosphorflämmchen.

d. *Phosphorige Säure*, PO_3H_3. — Bildet sich beim Auflösen des weissen, leicht entzündlichen Anhydrids, P_2O_3, oder des Phosphorchlorürs, PCl_3, in Wasser*), sowie auch, neben Phosphorsäure, bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. — Krystallinische, leicht in Wasser lösliche Masse, welche sich an der Luft allmählich zu Phosphorsäure oxydirt. Zerfällt beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure**). Die phosphorigs. Alkalien sind löslich,

---

*) $P_2O_3 + 3H_2O = 2PO_3H_3$. — $PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl$.

**) $4PO_3H_3 = 3PO_4H_3 + PH_3$.

alle anderen Salze sind schwerlöslich in Wasser, aber löslich in verd. Säuren; durch Salpetersäure, Chlor, Brom oder Jod werden sie bei Gegenwart von Wasser leicht zu phosphors. Salzen oxydirt. In der Glühhitze zerfallen sie, unter Entwickelung von Wasserstoff, in pyrophosphors. Salz*); das Bleisalz entwickelt auch Phosphorwasserstoff. *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* erzeugen in der Lösung eines phosphorigs. Alkalis weisse, wasserhaltige, in Essigsäure lösliche Niederschläge von phosphorigs. Baryt, PO_3BaH, oder phosphorigs. Kalk, PO_3CaH; *essigs. Blei* fällt weisses in Essigsäure unlösliches phosphorigs. Blei, PO_3PbH; eine Mischung von *schwefels. Magnesia*, *Salmiak* und *Ammoniak* bewirkt in verd. Lösung keine Fällung. — Aus salpeters. Silber, salpeters. Quecksilberoxydul oder Goldchlorid scheiden phosphorigs. Salze beim Erwärmen metallisches Silber, Quecksilber oder Gold ab; mit Quecksilberchlorid entsteht eine Fällung von Quecksilberchlorür; schweflige Säure setzt sich beim Erwärmen mit phosphoriger Säure in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff um**); bei einem Ueberschuss an schwefliger Säure scheidet sich auch Schwefel aus. Arsensäure wird beim Erwärmen mit phosphoriger Säure zu arseniger Säure und bei stärkerem Erhitzen zu Arsen reducirt, welches sich als schwarzbraunes Pulver ausscheidet***). Aus arsenhaltiger phosphoriger Säure

*) z. B.: $2PO_3BaH + H_2O = P_2O_7Ba_2 + H_4$.

**) $3PO_3H_3 + SO_2 + H_2O = 3PO_4H_3 + H_2S$.

***) $2PO_3H_3 + 2AsO_4H_3 = 2PO_4H_3 + As_2O_3 + 3H_2O$. — $3PO_3H_3 + As_2O_3 = 3PO_4H_3 + As_2$.

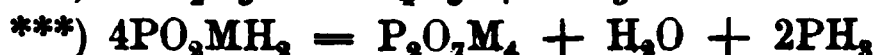
setzt sich beim Erwärmen mit schwefliger Säure Arsensulfür ab. — Mit Zink und verd. Schwefelsäure entwickeln die phosphorigs. Salze ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, welches mit smaragdgrüner Flamme brennt und salpeters. Silber schwarz, als Phosphorsilber, fällt (vgl. S. 173).

e. *Unterphosphorige Säure*, PO_2H_3. — Entsteht neben Phosphorwasserstoff, beim Erwärmen von Phosphor mit Kalilauge oder Barytwasser*). Saure, mit Wasser leicht mischbare syrupartige Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt**). Scheidet, wie die phosphorige Säure, aus salpeters. Silber Metall ab und reducirt in der Wärme selbst Schwefelsäure zu schwefliger Säure und diese zu Schwefel. Die unterphosphorigs. Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und werden demnach nicht durch Chlorbaryum oder essigs. Blei gefällt; sie verwandeln sich an der Luft allmählich in phosphors. Salze und zerfallen beim Erhitzen in pyrophosphors. Salz, Wasser und Phosphorwasserstoff***). Mit Zink und verd. Schwefelsäure entwickeln sie, wie die phosphorigs. Salze, ein Gemenge von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff.

4. **Stickstoff**, N = 14. — Findet sich, neben Sauerstoff, zu 79 Vol. pCt. in der atmosphärischen Luft, ausserdem als Ammoniak, als salpeters. und sal-


*) $4P + 3KHO + 3H_2O = 3PO_2KH_2 + PH_3$.


**) $2PO_2H_3 = PO_4H_3 + PH_3$.


***) $4PO_2MH_2 = P_2O_7M_4 + H_2O + 2PH_3$.

petrigs. Salz und als Bestandtheil organischer Verbindungen. — Farb- und geruchloses, nicht condensirbares Gas; nicht brennbar und den Verbrennungsprozess auch nicht unterhaltend. Wird nur in geringer Menge von Wasser absorbirt. Als Bestandtheil der atmosphärischen Luft nachweisbar, indem man einem abgeschlossenen Vol. derselben den Sauerstoff durch Körper entzieht, welche sich damit chemisch verbinden. Es eignen sich hierzu bei gew. Temp.: Phosphor, mit verd. Schwefelsäure befeuchtetes metallisches Kupfer, eine Lösung von Pyrogallussäure in Kali u. s. w.; ist der Glühhitze: metallisches Kupfer oder Eisen. Das rückständige, durch kein Agens absorbirbare Gas ist Stickstoff. Zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen wird derselbe in Ammoniak oder in eine Cyanverbindung übergeführt. Erhitzt man eine stickstoffhaltige organische Verbindung mit Kalihydrat oder Natronkalk, so entwickelt sich Ammoniak, erkennbar an seinem Verhalten (S. 12); erhitzt man dieselbe mit etwas Natrium oder Kalium in einer Proberöhre bis zum Glühen, so entsteht Cyankalium, nachweisbar an der Bildung von Berlinerblau, wenn man die wässrige Lösung der erkalteten Masse zuerst mit einem Eisenoxyduloxydsalz (einer Lösung von theilweise oxydirtem Eisenvitriol) und dann mit Salzsäure, bis zur stark sauren Reaction versetzt.

a. *Salpetersäure*, NO_3H. — Als lösliches Salz spurweise sehr verbreitet in der Ackererde und den Gewässern; als Natronsalz (Chilisalpeter) in grossen Lagern in Peru. — Farblose, bei einem Gehalt an

Untersalpetersäure gelbe bis rothgelbe, bei einem Gehalt an salpetriger Säure blaugrüne, sehr ätzende, die Haut gelb färbende, an der Luft rauchende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Zerfällt im Sonnenlicht oder bei der Destillation theilweise, in der Glühhitze vollständiger in Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff*) Die Salpetersäure ist ein mächtiges Lösungs- oder Oxydationsmittel für die meisten Metalle, Schwefelmetalle und andere in Wasser oder Salzsäure unlösliche Körper. Von den Metallen werden nur Gold, Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium und auch Chrom nicht oder kaum angegriffen; die übrigen lösen sich entweder in der Säure, unter Bildung von salpeters. Salz, oder sie verwandeln sich, wie Antimon, Zinn, Wolfram und Tellur, in Oxyde, welche in der überschüssigen Säure ungelöst bleiben. Je nach der Natur des Metalls und je nach der Concentration der einwirkenden Säure verwandelt sich hierbei ein Theil der letzteren durch Sauerstoffabgabe oder durch Umsetzung mit dem im Entstehungszustand auftretenden Wasserstoff, in Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff oder Ammoniak. Kupfer, Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth lösen sich in mässig verd. Salpetersäure unter Entwickelung von Stickstoffoxyd**); Zink und Eisen entwickeln mit stark verd. Säure Stickoxydul***); bei der Einwirkung

*) $2NO_3H = 2NO_2 + H_2O + O$.

**) $3Cu + 8NO_3H = 3[(NO_3)_2Cu] + 4H_2O + 2NO$. — $Bi + 4NO_3H = (NO_3)_3Bi + 2H_2O + NO$.

***) $4Zn + 10NO_3H = 4[(NO_3)_2Zn] + 5H_2O + N_2O$.

von Zink auf ein stark verd. Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht nur schwefels. Zink und schwefels. Ammoniak *). Phosphor und Schwefel werden durch Salpetersäure zu Phosphorsäure und Schwefelsäure, Selen zu seleniger Säure oxydirt; Schwefelmetalle verwandeln sich (mit Ausnahme des durch reine Salpetersäure unangreifbaren Quecksilbersulfids) in schwefels. Salze oder, unter Abscheidung von Schwefel, in ein Gemenge von schwefels. und salpeters. Salz; schweflige Säure oxydirt sich zu Schwefelsäure, phosphorige Säure zu Phosphorsäure, arsenige Säure zu Arsensäure, Eisenoxydul-, Uranoxydul- und Zinnoxydulsalze zu Oxydsalzen **). — Die salpeters. Salze sind, mit Ausnahme einiger basischen Salze, sämmtlich löslich in Wasser. In der Glühhitze werden sie alle zersetzt; die salpeters. Alkalien gehen hierbei, unter Entwickelung von Sauerstoff, zuerst in salpetrigs. Salze über; die salpeters. Salze der Erden und schweren Metalle zerfallen unter Entwickelung rother Dämpfe in Oxyd oder Metall und auch die salpeters. Alkalien liefern sogleich rothe Dämpfe, wenn man sie mit

*) $5SO_4H_2 + NO_3H + 4Zn = 4SO_4Zn + SO_4H(NH_4) + 3H_2O$. — Auch beim Auflösen von Zink oder Aluminium in Kalilauge geht der Stickstoff eines anwesenden salpeters. Salzes in Ammoniak über.

**) z. B.: $SO_2 + 2NO_3H = SO_4H_2 + 2NO_2$ oder mit verd. Säure: $3SO_2 + 2NO_3H + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO$. — $3PO_3H_3 + 2NO_3H = 3PO_4H_3 + 2NO + H_2O$. — $3As_2O_3 + 4NO_3H + 7H_2O = 6AsO_4H_3 + 4NO$. — $6FeCl_2 + 6HCl + 2NO_3H = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NO$ oder $6SO_4Fe + 3SO_4H_2 + 2NO_3H = 3[(SO_4)_3Fe_2] + 4H_2O + 2NO$.

schwefels. Kupfer gemengt zum Glühen erhitzt. Auf glühende Kohle gestreut oder mit einer organ. Substanz zum Glühen erhitzt, bewirken alle salpeters. Salze eine lebhafte, von Funkensprühen begleitete Verbrennung; erhitzt man sie, selbst in sehr kleiner Menge, mit etwas Cyankalium oder Ferrocyankalium auf Platinblech, so tritt eine plötzliche mit Knall verbundene Verpuffung ein. Erwärmt man ein reines salpeters. Salz mit conc. Schwefelsäure, so entwickeln sich farblose oder fast farblose Dämpfe von Salpetersäure, welche mit Ammoniak weisse Nebel erzeugen, aber in einem Tropfen salpeters. Silbers, der an einem Glasstabe in die Dämpfe eingetaucht wird, keine Trübung hervorrufen; fügt man der Mischung des salpeters. Salzes mit der Schwefelsäure etwas Eisenvitriol oder metallisches Kupfer zu, so entstehen sogleich rothbraune salpetrige Dämpfe. Ueberschichtet man eine Lösung von etwas Eisenvitriol in conc. Schwefelsäure mit einer selbst sehr verd. Lösung eines salpeters. Salzes, oder mischt man die letztere mit etwa dem gleichen Vol. conc. Schwefelsäure und lässt, nach dem Erkalten, eine conc. Eisenvitriollösung zufliessen, so entsteht an den Berührungsstellen, je nach der Menge der Salpetersäure, eine violette, amethystrothe, rothbraune bis schwarzbraune Färbung, die sich bei vorsichtigem Umschütteln vermehrt, beim Erhitzen aber verschwindet*). Erwärmt man eine salpeter-

*) Die Färbung ist dadurch bedingt, dass sich das bei der Desoxydation der Salpetersäure entstehende Stickoxyd nicht als

säurehaltige Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure und einem Tropfen Indiglösung, so geht die blaue Farbe der letzteren in Gelb über; durch Zusatz von Chlornatrium oder bei Anwendung von reiner Salzsäure (statt der Schwefelsäure) wird diese Reaction empfindlicher*). Vermischt man in einer Porzellanschale eine Lösung von (einigen Milligrm.) Brucin in conc. Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit, so entsteht, bei merklichem Salpetersäuregehalt, eine hochrothe, bei geringerem eine deutlich rothgelbe, übrigens vergängliche Färbung. (Die Reaction ist so empfindlich, dass die conc. Schwefelsäure, sofern sie Spuren von Salpetersäure oder anderen Oxyden des Stickstoffs enthält, sich in der Regel mit Brucin blass rosenroth färbt.) Vermischt man die, durch Verdampfen etwas conc. Lösung eines salpeters. Salzes noch warm mit einigen Tropfen Phenylschwefelsäure (einer mit 2 Th. Wasser verd. Lösung von Phenol in 4 Th. conc. Schwefelsäure), so entsteht, wenn auch nur Spuren von Salpetersäure (oder salpetriger Säure) zugegen sind, eine bräunlichrothe, durch Ammoniak in gelb oder grün übergehende Färbung. — Eine Lösung von Diphenylamin, $N(C_6H_5)_2H$, in conc. Schwefelsäure (auf 10 C.C. der Säure etwa

---

solches entwickelt, sondern mit dem noch vorhandenen Eisenoxydulsalz eine gefärbte, aber nur wenig beständige Verbindung eingeht.

*) Der Indig, C_8H_5NO, geht hierbei durch Oxydation in gelbrothes Isatin, $C_8H_5NO_2$ oder, bei Mitwirkung von Chlor, in gelbes Chlorisatin, $C_8H_4ClNO_2$, über.

1 Milligrm. der Base enthaltend) färbt sich auf Zusatz einer Spur eines salpeters. Salzes intensiv blau. — Erwärmt man eine auch nur Spuren von Salpetersäure oder von einem salpeters. Salz enthaltende Flüssigkeit mit reinen (am besten amalgamirten) Zinkspähnen, so verwandelt sich die Salpetersäure in salpetrige Säure, welche letztere auf Zusatz von Jodkaliumstärkekleister und verd. Schwefelsäure sogleich blaue Jodstärke erzeugt.

Mit Natronkalk und einer stickstofffreien organischen Verbindung (Zucker) geglüht, entwickeln die salpeters. Salze einen Theil des Stickstoffs als Ammoniak; vollständiger wird die Ueberführung in Ammoniak erreicht, wenn man das salpeters. Salz mit Kalilauge und Aluminiumpulver oder mit Kalilauge, Eisen- und Zinkfeile erwärmt. Leitet man das aus einem salpeters. Salz beim Erwärmen mit überschüssigem Eisenchlorür und Salzsäure sich entwickelnde Stickoxyd in einer Atmosphäre von Wasserstoff und gemengt mit Schwefelwasserstoffgas über schwach glühenden Natronkalk, so geht ebenfalls der ganze Stickstoffgehalt in Ammoniak über.

b. *Untersalpetersäure*, NO_2. — Bildet sich beim Vermischen von 2 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff, bei der Zersetzung von conc. Salpetersäure durch schweflige Säure, sowie beim Erhitzen von salpeters. Blei und ist in der rothen rauchenden Salpetersäure enthalten. Gelbe, bei 28° siedende Flüssigkeit oder braunrother, erstickend wirkender Dampf. Zerfällt mit wenig kaltem Wasser oder mit Basen in salpetrige

Säure und Salpetersäure oder deren Salze, mit viel Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure*). Wird von conc. Schwefelsäure unter Bildung der durch Wasser zersetzbaren Verbindung, $NO_2H + SO_3$ (Bleikammerkrystalle), absorbirt und ersetzt in den (meist explosiven) Nitroverbindungen den Wasserstoff als einwerthige Atomgruppe.

c. *Salpetrige Säure*, NO_2H. — Nur als Anhydrid, N_2O_3, sowie in den Salzen, NO_2M, bekannt. Das beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff entstehende Anhydrid ist ein rothbrauner, bei guter Abkühlung zu einer blauen Flüssigkeit verdichtbarer Dampf, der in gelinder Wärme in Stickoxyd und Untersalpetersäure und mit viel Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure zerfällt**). Die salpetrigs. Salze sind meist löslich in Wasser; sie zerfallen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, in Salpetersäure und sich entwickelndes Stickoxydgas, welches an der Luft in Untersalpetersäure übergeht; *salpeters. Silber* fällt aus salpetrigs. Kali weisses, in viel Wasser lösliches salpetrigs. Silber, NO_2Ag; freie Säure enthaltendes salpeters. Kobalt fällt gelbes salpetrigs. Kobaltoxydkali (S. 58); *Eisenoxydulsalze* färben sich damit rothbraun bis schwarzbraun; aus *Goldchlorid* scheiden sie metallisches Gold, aus *salpeters. Quecksilberoxydul* graues metallisches Quecksilber ab; *übermangans. Kali* wird

---

*) $2NO_2 + H_2O = NO_2H + NO_3H$. — $3NO_2 + H_2O = 2NO_3H + NO$.

**) $N_2O_3 = NO_2 + NO$. — $3N_2O_3 + H_2O = 2NO_3H + 4NO$

bei Gegenwart einer freien Säure entfärbt*); *chroms. Kali* färbt sich grün; *Schwefelwasserstoff* wird unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von salpeters. Ammoniak zersetzt. (Salpetersäure, welche salpetrige Säure oder auch Untersalpetersäure enthält, trübt sich desshalb beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser.) Das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure (oder Salpetersäure vgl. S. 192) ist mit verd. Schwefelsäure versetzter Jodkaliumstärkekleister. Beim Eintröpfeln desselben in eine Lösung, welche auch nur eine Spur eines salpetrigs. Salzes enthält, tritt die blaue Farbe der Jodstärke auf**). Bei Aufsuchung der salpetrigen Säure in sehr verd. Lösungen (wie in natürlichen Gewässern, in wässrigen Auszügen von Ackererde u. s. w.) unterwirft man etwa 300 C.C. der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit der Destillation und fängt die zuerst übergehenden Tropfen in mit Schwefelsäure angesäuertem Jodkaliumkleister auf. — Eiweisskörper färben sich beim Erwärmen mit einer, salpetrige Säure enthaltenden, und etwas verd. Auflösung von 1 Th. Quecksilber in 2 Th. rauchen-

---

*) $Mn_2O_7 + 2SO_4H_2 + 5NO_2H = 2SO_4Mn + 2H_2O + 5NO_3H$. — In einer wässrigen Lösung, welche nicht mehr als etwa $^1/_{5000}$ salpetrige Säure (und keine anderen reducirend wirkenden Körper) enthält, lässt sich auf Grund dieser Reaction die salpetrige Säure mittelst einer Lösung von übermangans. Kali bestimmen, deren Werth, bezogen auf Eisenoxydul, bekannt ist: Fe_2O_2 entsprechen 1 Mol. NO_2H.

**) Selbstverständlich darf die Lösung keinen andern Jod abscheidenden Körper, wie Jodsäure oder Eisenoxyd, enthalten.

der Salpetersäure, schön roth. — Salpetrigs. Ammoniak oder eine Mischung von salpetrigs. Kali mit Salmiak entwickelt beim Erwärmen der wässrigen Lösung Stickstoff*).

d. *Stickoxyd*, NO. — Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle, Eisenoxydulsalze u. s. w. — Nicht condensirbares, farbloses, aber bei Luftzutritt unter Bildung von Untersalpetersäure rothbraun werdendes Gas. Wird kaum von Wasser, aber leicht durch eine wässrige Lösung von Eisenvitriol mit dunkel rothbrauner Farbe (vgl. S. 190) absorbirt und beim Erwärmen unter Entfärbung der Lösung wieder entwickelt. Auch von Salpetersäure wird es aufgenommen, indem je nach der Concentration derselben eine blaue, grüne oder bräunlichgelbe Flüssigkeit entsteht. Ueber glühendes Kupfer geleitet verwandelt es sich, unter Abgabe des Sauerstoffgehalts, in Stickstoff, mit Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm oder mit Schwefelwasserstoff über glühenden Natronkalk geleitet, zerfällt es in Wasser und Ammoniak.

e. *Stickoxydul*, N_2O. — Entsteht durch Erhitzen von salpeters. Ammoniak**), sowie beim Auflösen von Zink in einer verd. Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure (vgl. S. 189). — Farbloses, süsslich schmeckendes, condensirbares, in Wasser etwas lösliches Gas. Unterhält das Verbrennen ähnlich wie Sauerstoff, hinterlässt beim Erhitzen mit Natrium Stick-

---

*) $NO_2(NH_4) = 2H_2O + N_2$.
**) $NO_3(NH_4) = N_2O + 2H_2O$.

stoffgas, ohne Aenderung des Volums und erzeugt, mit Sauerstoff oder Luft gemengt, keine rothen Dämpfe.

5. **Chlor**, Cl = 35,5. — Findet sich nur in Verbindung mit Metallen, insbesondere als Chlornatrium, -kalium, -calcium und -magnesium. — Gelbgrünes, erstickend riechendes, condensirbares Gas. Nicht brennbar, verbindet sich aber direct mit den meisten Metallen, mit Wasserstoff, Phosphor u. s. w., häufig unter Feuererscheinung und verdrängt in der Glühhitze aus mehreren Metalloxyden, z. B. aus Kalk, den Sauerstoff*). — Wasser absorbirt bei mittlerer Temperatur etwa sein $2^1/_2$faches Vol. Chlorgas; das so erhaltene *Chlorwasser* hat die Farbe und den Geruch des Chlors, verliert dasselbe beim Erwärmen und zersetzt sich kaum im Dunkeln, wohl aber im Sonnenlicht, langsamer im zerstreuten Licht unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure**). Das Chlor ist aus diesem Grunde bei Gegenwart von Wasser ein mächtiges Oxydationsmittel; es zerstört gefärbte oder riechende organische Materien durch Oxydation. Versetzt man Indiglösung oder einen anderen organischen Farbstoff mit Chlorwasser, so verschwindet die Farbe durch die oxydirende Wirkung, die bisweilen von einer substituirenden (den Wasserstoff er-

*) z. B.: $Na_2 + Cl_2 = 2NaCl$. — $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. — $P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3$. — $P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$. — $CaO + Cl_2 = CaCl_2 + O$.

**) $Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$.

setzenden) begleitet ist*). Schweflige Säure wird durch Chlorwasser in Schwefelsäure, salpetrige Säure in Salpetersäure, Eisenoxydulsalze werden in Oxydsalze verwandelt; Schwefelwasserstoffwasser trübt sich mit Chlorwasser durch ausgeschiedenen Schwefel, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure**). — *Chlorwasser* fällt aus *salpeters. Silber* ein Gemenge von Chlorsilber und chlors. Silber; aus *essigs. Blei* Chlorblei und Bleisuperoxyd, aus *essigs. Mangan* (oder einem mit essigs. Natron versetzten Mangansalz) in der Wärme Mangansuperoxyd. — Fein zertheiltes Gold löst sich im Chlorwasser als Goldchlorid; mit überschüssigem Quecksilber geschüttelt verschwindet das freie Chlor unter Bildung von Quecksilberchlorür. Einen Gehalt an freier Salzsäure in dem Chlorwasser erkennt man durch Schütteln desselben mit überschüssigem Quecksilberchlorür; es entsteht hierbei mit reinem Chlorwasser eine sauer reagirende Auflösung von Quecksilberchlorid, die auf Zusatz von Chlornatrium (unter Bildung des Doppelchlorids, $HgCl_2 + NaCl$) neutral wird; bei Gegenwart von Salzsäure bleibt sie sauer, bei vorhandener unterchloriger Säure wirkt sie bleichend, da diese das Quecksilberchlorür nicht löst. Setzt man eine auch nur eine Spur freies Chlor enthaltende Flüssigkeit zu einer Mischung von Schwefelcyankalium mit einem (oxydfreien) Eisenoxydulsalz,

*) z. B.: $C_8H_5NO + Cl_2 + H_2O = C_8H_5NO_2 + 2HCl$. — $C_8H_5NO_2 + Cl_2 = C_8H_4ClNO_2 + HCl$ (vgl. S 191).

**) $H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$. — $H_2S + 4H_2O + 4Cl_2 = SO_4H_2 + 8HCl$.

so entsteht eine rothe Färbung; ebenso erzeugt verd. Jodkaliumstärkekleister mit kleinen Mengen von freiem Chlor sogleich blaue Jodstärke, welche durch Chlorüberschuss wieder entfärbt wird. Auf dieser Eigenschaft des freien Chlors, aus Jodkalium eine äquivalente Menge des leicht zu titrirenden Jods abzuscheiden, beruht die volumetrische Bestimmung des Chlors selbst, z. B. im Chlorwasser, sowie auch der mit Salzsäure Chlor entwickelnden Körper.

a. *Chlorwasserstoffsäure* (*Salzsäure*), HCl, und *Chlormetalle.* — Farbloses, stechend riechendes, coërcibles, an der Luft (durch Bildung verdichteter wässriger Säure) stark rauchendes Gas, welches von Wasser in reichlicher Menge absorbirt wird. 1 Vol. Wasser nimmt bei gew. Temp. etwa 450 Vol. Salzsäuregas auf, unter Bildung der etwa 40 pCt. HCl enthaltenden, gesättigten (rauchenden) wässrigen Salzsäure. Diese hat den Geruch, den Geschmack und die ätzende Wirkung des Salzsäuregases und gibt beim Kochen einen Theil des letzteren ab, bis zur Bildung verdünnterer (etwa 20procentiger) Säure, die unverändert destillirt. Die reine Salzsäure entfärbt Indigsolution nicht. Sie ist ein in der analytischen Chemie häufig angewendetes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Körper. Mehrere Metalle, wie Zink, Eisen, Zinn u. s. w., lösen sich in Salzsäure als Chlormetall unter Entwickelung von Wasserstoff oder ihre Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; andere Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, Antimon, Gold u. s. w., werden von Salzsäure nicht oder

kaum angegriffen. Mit allen basischen Metalloxyden setzt sich die Salzsäure in Wasser und in Chlormetall um, welches letztere meist löslich in Wasser ist; alle in Wasser unlösliche kohlens., phosphors., arsens. Salze lösen sich in Salzsäure; die ersteren unter Entwickelung von Kohlensäure zu Chlormetall; die letzteren als Chlormetall und saures phosphors. oder arsens. Salz*). Die Superoxyde der schweren Metalle zerfallen beim Erwärmen mit Salzsäure (analog wie die chroms., chlors. oder unterchlorigs. Salze) in Chlormetall, Wasser und Chlor; Baryumsuperoxyd dagegen in Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd**) — Wässrige Salzsäure und gelöste Chlormetalle verhalten sich gegen Reagentien im Wesentlichen gleich. *Salpeters. Silber* fällt käsiges, weisses, am Licht violett werdendes Chlorsilber, $AgCl$, unlöslich in verd. Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak und in Cyankalium (S. 96); auch bei sehr grosser Verdünnung entsteht noch eine opalisirende Trübung. *Salpeters. Quecksilberoxydul* fällt weisses Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, unlöslich in verd. Säuren, löslich in Chlorwasser (S. 98); *essigs. Blei* weisses Chlorblei, $PbCl_2$, löslich in viel Wasser, in verd. Salzsäure schwerer löslich als in Wasser (S. 98). — Die Chlormetalle zerfallen fast sämmtlich beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in schwefels.

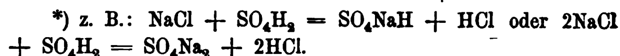
---

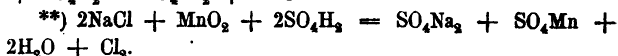
*) z. B.: $CO_3Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$. — $(PO_4)_2Ca_3 + 4HCl = 2CaCl_2 + (PO_4)_2H_4Ca$.

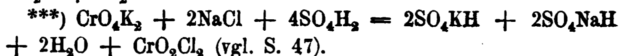
**) z. B.: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$. — $BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$.

Salz, unter Entwickelung von Salzsäuregas*); beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie gelbgrünes, Indigsolution bleichendes Chlorgas**); mit einem chroms. Salz und Schwefelsäure braunrothe Dämpfe von Chlorchromsäure, CrO_2Cl_2, die sich in verd. Kalilauge oder Ammoniak unter Bildung von gelbem chroms. Salz lösen***). — Vor dem Löthrohr ertheilen die Chlormetalle der Reductionsflamme eine blaue Färbung, wenn sie mit einer Phosphorsalzperle erhitzt werden, welche mit Kupferoxyd gesättigt ist. Zum Nachweis von Chlor (Brom oder Jod) in organ. Verbindungen bringt man etwas (reines) Kupferoxyd an das Oehr eines Platindraths, glüht aus, taucht das Oxyd in die zu prüfende Substanz und bringt nun das Oehr an den unteren Rand der Gasflamme, wo die charakteristische grüne oder blaue Färbung auftritt.

Das als Oxydationsmittel sowie als Lösungsmittel für solche Metalle, welehe — wie Platin, Gold u. s. w., von Salzsäure oder von Salpetersäure nicht angegriffen werden, dienende *Königswasser* oder *Salpetersalzsäure* besteht aus einer Mischung von 3 Vol. conc. Salzsäure mit 1 Vol. conc. Salpetersäure. Es entwickelt beim Erwärmen für sich neben freiem Chlor


*) z. B.: $NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl$ oder $2NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2HCl$.


**) $2NaCl + MnO_2 + 2SO_4H_2 = SO_4Na_2 + SO_4Mn + 2H_2O + Cl_2$.


***) $CrO_4K_2 + 2NaCl + 4SO_4H_2 = 2SO_4KH + 2SO_4NaH + 2H_2O + CrO_2Cl_2$ (vgl. S. 47).

ein rothgelbes aus Chloruntersalpetersäure, $NOCl_2$, und chlorsalpetriger Säure, NOCl, bestehendes Gas*). Edle Metalle, wie Gold oder Platin, lösen sich im Königswasser als Chloride auf Kosten des freien Chlors; unedle Metalle, Eisenoxydulsalze u. s. w. entziehen dasselbe auch den beiden Chlorverbindungen des Stickoxyds. Mehrere Metalle, wie Zink, Zinn, Arsen lösen sich in sehr verd., überschüssige Salzsäure enthaltendem Königswasser ohne Gasentwickelung, sofern das Stickoxyd durch den Wasserstoff im Entstehungszustand in Ammoniak übergeführt wird (vgl. S. 189). Unter verstärktem, das rasche Entweichen des Chlors verhinderndem Druck wirkt das Königswasser energischer als Lösungsmittel.

b. *Unterchlorige Säure.* ClOH. — Das Anhydrid, Cl_2O, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf abgekühltes trockenes Quecksilberoxyd als röthlichgelbes, chlorähnlich riechendes, condensirbares und sehr leicht unter Explosion in Chlor (2 Vol.) und Sauerstoff (1 Vol.) zerfallendes Gas. Löst sich reichlich und mit gelber Farbe in Wasser unter Bildung von unterchloriger Säure, ClOH**). Die wässrige Säure bildet sich auch, neben Chlormetall, beim Behandeln von in Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd oder kohlens. Kalk mit Chlor; die unterchlorigs. Salze (Bleichsalze) beim Einleiten von Chlor in verd. kalte Lösungen ätzender

*) $NO_3H + 3HCl = NOCl_2 + 2H_2O + Cl$ und $NO_3H + 3HCl = NOCl + 2H_2O + Cl_2$.

**) $2Cl_2 + HgO = HgCl_2 + Cl_2O$. — $Cl_2O + H_2O = 2ClOH$.

Alkalien oder beim Leiten von Chlor über Kalkhydrat*). Die wässrige unterchlorige Säure zerfällt schon im Licht in Chlorsäure, Chlor und Wasser, mit Salzsäure in Chlor und Wasser, mit salpetriger Säure in Salpetersäure und Salzsäure; sie wirkt kräftig oxydirend und bleichend, verwandelt Chlorkalium in chlors. Kali und Chlorblei in Bleisuperoxyd**). Die (stets mit Chlormetall gemengten) unterchlorigs. Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser mit alkalischer Reaction; sie riechen schwach nach unterchloriger Säure und wirken in wässriger Lösung schon für sich, mehr noch auf Zusatz einer Säure oxydirend, bleichend und faulige Gerüche zerstörend. In verd. Lösung erhitzt, zerfallen sie, ohne Sauerstoffentwickelung, in chlors. Salz und Chlormetall; bei Gegenwart kleiner Mengen von Kobaltoxyd, Kupferoxyd oder Mangansuperoxyd entwickeln sie aber, und zwar leichter als beim Erhitzen der conc. Lösung für sich, allen Sauerstoff, indem Chlormetall gelöst bleibt. Verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entbinden genau so viel Chlor, als darin (als Chlormetall und unterchlorigs. Salz) enthalten ist, d. h. sie haben quantitativ dieselbe Bleichkraft, wie das zu ihrer Bildung verbrauchte.

---

*) z. B.: $2KHO + Cl_2 = ClOK + KCl + H_2O$. — $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$.

**) $5ClOH = ClO_3H + 2H_2O + 2Cl_2$. — $ClOH + HCl = H_2O + Cl_2$. — $ClOH + NO_2H = NO_3H + HCl$. — $KCl + 3ClOH = ClO_3K + 3HCl$. — $PbCl_2 + ClOH + H_2O = PbO_2 + 3HCl$.

Chlor*). Verd. Salpetersäure bedingt, bei vorsichtigem Zusatz, Freiwerden der unterchlorigen Säure. — *Salpeters. Silber* fällt aus den unterchlorigs. Salzen (in Folge der leichten Zersetzbarkeit des unterchlorigs. Silbers) nur Chlorsilber; *salpeters. Quecksilberoxydul* nur Quecksilberchlorür; *salpeters. Blei* anfangs weisses Chlorblei, das nach und nach in braunes Bleisuperoxyd übergeht; *übermangans. Kali* wird nicht entfärbt. Versetzt man eine durch Indigsolution blau gefärbte Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure tropfenweise mit einem unterchlorigs. Salz, so verschwindet die Farbe erst dann, wenn durch das freiwerdende Chlor alle arsenige Säure in Arsensäure übergeführt ist. Auf diesem Verhalten beruht eine Werthbestimmung des Bleichkalks mittelst Lösungen der arsenigen Säure und des Bleichkalks von bestimmtem Gehalt.

e. *Chlorige Säure*, ClO_2H. — Das Anhydrid, Cl_2O_3, entwickelt sich bei sehr vorsichtigem Erwärmen eines Gemenges von 4 Th. chlors. Kali, 3 Th. arseniger Säure, 12 Th. Salpetersäure und 4 Th. Wasser**) als grüngelbes, chlorähnlich riechendes, äusserst leicht unter Explosion in Chlor und Sauerstoff zerfallendes Gas. Es löst sich mit tief gelber Farbe sehr reichlich in Wasser als chlorige Säure***). Die stark

---

*) $3ClOM = ClO_3M + 2MCl$. — $ClOM = MCl + O$. — $ClOM + MCl + 2HCl = 2MCl + H_2O + Cl_2$. — $ClOM + MCl + 2SO_4H_2 = 2SO_4M_2 + H_2O + Cl_2$.

**) $2ClO_3K + 2NO_3H + As_2O_3 + 2H_2O = Cl_2O_3 + 2NO_3H + 2AsO_4KH_2$.

***) $Cl_2O_3 + H_2O = 2ClO_2H$.

oxydirend und bleichend wirkende Lösung entfärbt übermangans. Kali und zerstört die Farbe des Indigs auch bei Gegenwart von arseniger Säure. — Die chlorigs. Salze zerfallen sehr leicht in chlors. Salz und Chlormetall; *salpeters. Blei* erzeugt in der etwas freie chlorige Säure enthaltenden Lösung einen gelben, schwerlöslichen Niederschlag von chlorigs. Blei, $(ClO_2)_2Pb$, das mit Schwefel gemengt, beim Reiben wie beim Aufbewahren unter Explosion sich entzündet.

d. *Chlorsäure*, ClO_3H. — Entsteht als chlors. Salz, neben Chlormetall, beim Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge oder in heisse, Chlorkalium enthaltende Kalkmilch, sowie beim Erhitzen wässriger Lösungen von unterchlorigs. Salzen*). — Die nur in wässriger Lösung bekannte freie Säure ist eine farblose, stark oxydirend und bleichend wirkende Flüssigkeit, welche beim Erwärmen für sich in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff, mit Salzsäure in Wasser und Chlor, mit schwefliger Säure in Schwefelsäure und Salzsäure, mit salpetriger Säure in Salpetersäure und chlorige Säure zerfällt**) — Die chlors. Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; die Lösung wirkt auf Indigsolution erst dann bleichend, wenn man sie mit etwas Salzsäure erwärmt oder nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure mit wenig schwefligs. Alkali versetzt. Beim-

*) $3ClOM = ClO_3M + 2MCl$. — $6KOH + 3Cl_2 = ClO_3K + 5KCl + 3H_2O$ oder $3CaO + KCl + 3Cl_2 = ClO_3K + 3CaCl_2$.

**) $3ClO_3H = ClO_4H + H_2O + Cl_2 + O_4$. — $ClO_3H + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2$. — $ClO_3H + 3SO_2 + 3H_2O = 3SO_4H_2 + HCl$. — $ClO_3H + NO_2H = ClO_2H + NO_3H$.

Glühen entwickeln die chlors. Salze den ganzen (beim Kalisalz 39 pCt. betragenden) Sauerstoffgehalt; mit Schwefel oder Schwefelantimon gemengt verpuffen sie schon beim Reiben mit einem harten Körper; beim Erhitzen mit Kohle tritt Verpuffung mit Feuererscheinung und mit selbst sehr kleinen Mengen von Cyankalium heftige Explosion ein. Lässt man etwas trocknes chlors. Kali in conc. Schwefelsäure fallen, so färbt sich diese dunkelgelb, durch Bildung von Unterchlorsäure, Cl_2O_4, welche beim gelinden Erwärmen als äusserst explosives Gas sich entwickelt*).

e. *Ueberchlorsäure*, ClO_4H. — Entsteht als Kalisalz beim Erhitzen von chlors. Kali bis zum Dickflüssigwerden der geschmolzenen Masse und bildet, durch sehr vorsichtige Destillation mit conc. Schwefelsäure daraus abgeschieden, eine sehr ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die in Berührung mit Kohle oder Papier, nach kurzer Zeit aber auch von selbst heftig explodirt. Die sehr beständige, nicht bleichend wirkende wässrige Lösung der Säure wird durch Salzsäure, salpetrige Säure, schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff nicht zersetzt; in nicht zu verd. Lösungen von Kalisalzen bewirkt sie die Ausfällung von krystallinischem, schwerlöslichem überchlors. Kali, ClO_4K. Alle anderen überchlors. Salze sind in Wasser leicht löslich und verhalten sich beim Glühen wie die chlors. Salze.



*) $3ClO_3K + 2SO_4H_2 = ClO_4K + 2SO_4KH + H_2O + Cl_2O_4$.

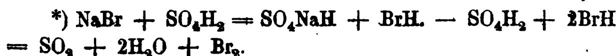
6. **Brom**, Br = 80. — Findet sich in Verbindung mit denselben Metallen wie Chlor und in geringer Menge dieses begleitend. — Dunkelbraunrothe schwere Flüssigkeit, welche bei etwa — 8^0 zu einer bleigrauen, krystallinischen Masse erstarrt, bei 58^0 siedet und schon bei gew. Temp. braunrothe, dem Chlor ähnlich riechende und heftig wirkende Dämpfe ausstösst. Löst sich in 30 Th. Wasser zu einer gelbrothen Flüssigkeit, welche ähnlich wie Chlorwasser, jedoch etwas schwächer, bleichend und oxydirend wirkt. Schüttelt man das Bromwasser mit Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so geht das Brom mit tiefgelber Färbung in diese Lösungsmittel über und kann denselben durch Behandlung mit verd. Kalilauge wieder entzogen werden. Feuchtes Stärkemehl färbt sich in Berührung mit Bromdampf, bei sehr geringen Mengen des letzteren erst nach einigen Stunden, feuergelb.

a. *Bromwasserstoff*, BrH, und *Brommetalle*. — Die durch Zersetzung des Phosphorbromürs mit Wasser, durch Erwärmen von befeuchtetem neutralem schwefligs. Natron mit Brom oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässriges Brom erhaltene Bromwasserstoffsäure*) ist in ihrem Verhalten der Salzsäure sehr ähnlich. — *Salpeters. Silber* fällt aus Bromwasserstoffsäure oder löslichen Brommetallen gelblichweisses, käsiges Bromsilber, AgBr, unlöslich in Salpetersäure, schwerlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium

*) $PBr_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3BrH$. — $SO_3Na_2 + H_2O + Br_2 = SO_4Na_2 + 2BrH$.

und in unterschwefligs. Natron; *salpeters. Quecksilberoxydul* gelblichweisses Quecksilberbromür, Hg_2Br_2, unlöslich in verd. Salpetersäure, leicht löslich in Chlorwasser mit gelbrother Färbung der Flüssigkeit; *essigs. Blei* weisses Bromblei, $PbBr_2$, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure. — Untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure oder salpetrigs. Kali und Salzsäure scheiden aus einem gelösten Brommetall kein Brom ab; erwärmt man dagegen ein Brommetall mit conc. Salpetersäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein (oder chroms. Kali), so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom, die befeuchtetes Stärkemehl gelb färben. Mit conc. Schwefelsäure erwärmt zerfallen die Brommetalle, indem sich Bromwasserstoff und gleichzeitig auch Brom und schweflige Säure entbindet*). Alle Brommetalle werden durch freies Chlor unter Abscheidung des Broms zersetzt. Versetzt man die Auflösung eines Brommetalls mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und dann unter Umschütteln tropfenweise mit Chlorwasser, so nehmen die genannten Lösungsmittel das abgeschiedene Brom mit braungelber oder (wenn nur sehr geringe Mengen von Brom vorhanden sind) mit blassgelber Farbe auf. Schüttelt man die Lösung des Broms in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Aether mit etwas Kalilauge, so geht das Brom als broms. Kali und Bromkalium**) in die wäss-

---


*) $NaBr + SO_4H_2 = SO_4NaH + BrH. — SO_4H_2 + 2BrH = SO_2 + 2H_2O + Br_2$.


**) $3Br_2 + 6KOH = BrO_3K + 5KBr + 3H_2O$.

rige Lösung und diese liefert, nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure bei der Destillation wieder Bromdämpfe. Zur Nachweisung kleiner Mengen von Brom in der Mutterlauge von Mineralquellen mittelst dieses Verfahrens verwendet man zweckmässig den in Alkohol löslichen und wieder eingetrockneten Antheil der Mutterlaugensalze. Bei fractionirter Fällung der Lösung dieser Salze mittelst salpeters. Silber fällt das Bromsilber mit den ersten Antheilen des Chlorsilbers nieder.

7. **Jod**, J = 127. — Spurweise sehr verbreitet als Begleiter des Chlors in Mineralquellen, im Chilisalpeter, im Meerwasser und in den in Meere lebenden Pflanzen und Thieren. — Grauschwarze, metallglänzende, leicht zerreibliche Krystalle, von eigenthümlichem unangenehmem Geruch. Färbt die Haut vorübergehend braun, schmilzt bei 107°, siedet bei 180° und verwandelt sich schon in gelinder Wärme in einen tief violett gefärbten Dampf. Nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, wässrigem Jodkalium und Jodwasserstoff mit brauner, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol mit intensiv violetter Farbe*). In unterschwefligs. Natron löst sich das Jod

*) Die durch Wasser unter Bildung von Jodsäure und Abscheidung von freiem Jod zersetzbaren Chloride des Jods, JCl und JCl_3, färben den Schwefelkohlenstoff und die anderen Lösungsmittel des Jods ebenfalls violett; bei einem weiteren, dem Jodchlorid, JCl_5, entsprechenden Chlorzusatz entsteht, bei Gegenwart von Wasser — entsprechend der Gleichung: $JCl_5 + 3H_2O = JO_3H + 5HCl$ nur Jodsäure. Bei Eintritt dieser Reaction verschwindet die blaue Farbe der Jodstärke und die violette des Schwefelkohlenstoffs.

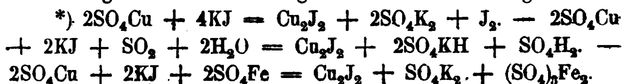
unter Bildung von Tetrathionsäure (S. 166); mit wässriger schwefliger Säure setzt es sich in Schwefelsäure und Jodwasserstoff, mit Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel um. Stärkekleister färbt sich mit der geringsten Menge freien Jods tief blau.

a. *Jodwasserstoffsäure*, HJ, und *Jodmetalle*. — Stehen in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen nahe. Die wässrige Jodwasserstoffsäure färbt sich an der Luft rasch rothbraun, unter Freiwerden von gelöst bleibendem Jod. *Salpeters. Silber* fällt aus der Jodwasserstoffsäure wie aus den löslichen Jodmetallen gelblichweisses, am Lichte sich dunkler färbendes Jodsilber, AgJ, unlöslich in verd. Salpetersäure, fast unlöslich in wässrigem Ammoniak, löslich in Cyankalium, in conc. wässrigem Jodkalium und, wiewohl schwieriger als Chlorsilber, in unterschwefligs. Natron. *Salpeters. Quecksilberoxydul* fällt grüngelbes Quecksilberjodür, Hg_2J_2, unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in Jodkalium unter Zersetzung in Jodid und Metall. *Quecksilberoxydsalze* fällen scharlachrothes Quecksilberjodid, HgJ_2, unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in Jodkalium und im überschüssigen Quecksilbersalz; *Bleisalze* pomeranzengelbes Jodblei, PbJ_2, kaum in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich; *Thalliumoxydulsalze* gelbes, in Wasser fast unlösliches Thalliumjodür, TlJ (S. 85);*) *Chlor-*

*) Das Thalliumjodür dient, wie das Palladiumjodür, zur Bestimmung des Jods neben Chlor. Die neutrale verd. Lösung, welche beide Elemente an Alkalimetall gebunden enthält, wird tropfenweise mit neutralem salpeters. Thallium (NO_3Tl) versetzt, bis

palladium oder *salpeters. Palladiumoxydul* braunschwarzes Palladiumjodür, PdJ_2, unlöslich in verd. Säuren, löslich in Ammoniak. Eine mit wässriger schwefliger Säure vermischte Lösung von Kupfervitriol oder eine Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und $2^1/_2$ Th. Eisenvitriol fällt schmutzig weisses, in Wasser und verd. Säuren unlösliches Kupferjodür, Cu_2J_2 *). Die Jodmetalle werden, in wässriger Auflösung oder in trockner Gestalt, durch gasförmiges oder wässriges *Chlor* oder *Brom*, durch conc. *Salpetersäure*, salpetrige Säure und Untersalpetersäure (oder deren Verbindung mit Schwefelsäure), durch *Baryumsuperoxyd* und *Salzsäure*, durch conc. *Schwefelsäure* oder durch eine Mischung von Schwefelsäure mit Braunstein (oder chroms. Kali) leicht zerlegt, unter *Abscheidung von Jod*, welches, je nach der Menge oder Form des Jodmetalls, als schwarzes Pulver gefällt wird, mit braungelber Farbe gelöst bleibt oder als charakteristisch violetter Dampf sich verflüchtigt. Kommt das in irgend einer Weise abgeschiedene freie Jod mit *Stärkemehl* in Berührung, so entsteht eine blaue (bei sehr geringen Mengen Jod violette oder rosenrothe, bei Ueberschuss an Jod grüne) Verbindung, auf deren Bildung die empfindlichste Nachweisung des Jods beruht. Bei Aufsuchung sehr kleiner Mengen

---



die Ausscheidung von weissem Thalliumchlorür beginnt, welches bei Wasserzusatz sich wieder löst. Ncah 12stündigem Stehen wird das gelbe Jodthallium ausgewaschen und bei 100° getrocknet

*) $2SO_4Cu + 4KJ = Cu_2J_2 + 2SO_4K_2 + J_2$. — $2SO_4Cu + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + 2SO_4KH + SO_4H_2$. — $2SO_4Cu + 2KJ + 2SO_4Fe = Cu_2J_2 + SO_4K_2 + (SO_4)_3Fe_2$.

von Jod versetzt man die zu prüfende (neutrale oder schwach saure) Flüssigkeit mit einigen Tropfen dünnem klaren Stärkekleister und sodann vorsichtig mittelst eines Glasstabs, mit einer Spur untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure (oder einer Mischung von rother rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure); oder man fügt der mit Salzsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit salpetrigs. Kali zu. Bei der kleinsten Spur von Jod färbt sich die Flüssigkeit bläulich oder röthlich. Deutlicher noch wird die Jodreaction in solchen Fällen, wenn man die zu prüfende Substanz mit wenig jods. Kali, Stärkekleister und verd. Schwefelsäure versetzt. Auch kann man die (nicht mit Stärke versetzte) Flüssigkeit, in der durch obige Agentien das Jod abgeschieden ist, mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff schütteln, der nach dem Ablagern durch die geringsten Spuren von Jod eine violette Färbung erhält. — Da durch überschüssiges Chlor (vgl. S. 208 Anm.) die blaue Farbe der Jodstärke, wie auch die violette des Schwefelkohlenstoffs zerstört wird, so muss man, bei der Nachweisung sehr kleiner Mengen von Jod mittelst Chlor, letzteres vorsichtig als verd. Chlorwasser zufügen oder man lässt (aus einer geöffneten Flasche mit Chlorwasser) etwas Chlorgas auf die Oberfläche der zu prüfenden Auflösung einwirken. Mutterlaugen, welche sehr arm an Jodmetall sind, verdampft man vorher zur Trockne, behandelt mit Alkohol (zur Entziehung der darin löslichen Jodverbindung) und verwendet den eingetrockneten Rückstand der alkoholischen Lösung zur Prüfung. Trockne Jodmetalle über-

giesst man in einem Stöpselglas mit etwas conc. Schwefelsäure, klemmt einen mit Stärkekleister bestrichenen Papier- oder Leinwandstreifen zwischen Hals und Stöpsel und lässt einige Stunden stehen, wo auch bei sehr geringem Jodgehalt eine blaue Färbung eintritt. Die blaue Farbe der Jodstärke wird durch Alkalien, durch Schwefelwasserstoff, schweflige und arsenige Säure, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid oder reducirend wirkende organische Substanzen sogleich zerstört. Verd. Säuren, selbst Essigsäure (aber nicht Chlorwasser) rufen die blaue Farbe der durch Alkalien entfärbten Jodstärke wieder hervor. Auch durch Erhitzen wird die in Wasser vertheilte Jodstärke farblos, beim Erkalten aber wieder blau. — Ein Zusatz von Jodmetall zu einer mit Kupferoxyd gesättigten Phosphorsalzperle färbt die Löthrohrflamme grün (vgl. S. 200).

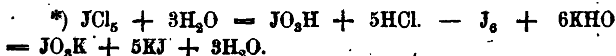
Zur Nachweisung von Brommetallen, neben Jodmetallen, entfernt man zuerst das Jod durch untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure und wiederholtes Schütteln mit Aether und fügt sodann vorsichtig Chlorwasser zu, wodurch das Brom abgeschieden wird, an der Farbe des damit geschüttelten Aethers (zweckmässiger Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms) zu erkennen. Oder man versetzt, zur Aufsuchung von Brommetall neben Jodmetall, die Lösung mit etwas Schwefelkohlenstoff und dann nach und nach unter Umschütteln mit Chlorwasser, bis zum Verschwinden der durch das freie Jod bedingten violetten Färbung. War Brom vorhanden, so bleibt der Schwefelkohlenstoff, auch bei Chlorüberschuss, orangeroth oder gelb ge-

färbt. — Zur quantitativen Trennung von Jod, Brom und Chlor in löslichen Verbindungen fällt man zuerst das Jod mittelst salpeters. Palladiumoxydul und bringt den schwarzen Niederschlag, PdJ_2, nach 12 Stunden auf ein gewogenes Filtrum, oder man fällt es, wiewohl weniger genau, mit einer Auflösung von Kupfervitriol in schwefliger Säure, als Kupferjodür, Cu_2J_2, das bei 120° getrocknet wird. Das Brom wird (aus der durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Palladium und sodann durch chlorfreies schwefels. Eisenoxyd vom Schwefelwasserstoff befreiten) Flüssigkeit sammt einem Theil des Chlors durch fractionirte Fällung mit salpeters. Silber abgeschieden, der gewogene Niederschlag in einem Strom von Chlorgas geschmolzen und aus der Gewichtsdifferenz das Brom berechnet. Oder man zersetzt das gewogene Brom- und Chlorsilber mit reinem Zink, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, und wägt das metallische Silber nach der völligen Reduction. Verwendet man zur Ausfällung des Broms (und eines Theils des Chlors) eine titrirte Silberlösung (also eine bekannte Menge Metall), so lässt sich unmittelbar aus dem Gewichte des Niederschlags das Brom berechnen. — Der Rest des Chlors wird vollständig mit salpeters. Silber ausgefällt und als Chlorsilber gewogen.

Kleine Quantitäten von Chlormetallen entdeckt man, neben viel Brommetall, am sichersten, wenn die trockne, mit etwas chroms. Kali gemengte Verbindung mit conc. Schwefelsäure erwärmt und die sich entwickelnden Dämpfe in Ammoniak aufgefangen werden. Dieses färbt sich gelb, sofern chroms. Ammoniak ent-

steht, wenn Chlorverbindungen zugegen sind; es bleibt farblos, wenn die Verbindung nur Brommetalle enthielt. In Jodmetallen lassen sich in dieser Weise kleine Mengen von Chlormetallen nicht auffinden. Man fällt hierzu am besten alles Jod und Chlor mittelst salpeters. Silber und behandelt den Niederschlag mit Ammoniak, wo sich Chlorsilber löst, erkennbar durch die weisse käsige Fällung nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure. Eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak gibt mit Chlormetallen keinen Niederschlag, mit Jodmetallen aber eine Fällung von Jodsilber. Unlösliche, sowie manche organische Verbindungen, deren Auflösung durch salpeters. Silber nicht zersetzt wird, glüht man, zur Nachweisung von Chlor, Brom oder Jod mit (chlorfreiem) kohlens. Alkali oder Aetzkalk und prüft die wässrige Auflösung der geglühten Masse, nach dem Uebersättigen mit verd. Salpetersäure, mittelst salpeters. Silbers. — Oder man glüht die zu prüfende Substanz mit etwas Kupferoxyd in der Gasflamme (vgl. S. 200).

b. *Jodsäure*, JO_3H. — Entsteht bei der Behandlung von Jod mit conc. Salpetersäure, bei der Einwirkung von Chlor auf Jod bei Gegenwart von Wasser, sowie beim Auflösen von Jod in wässrigem Alkali*). — Farblose, leicht in Wasser lösliche Krystalle, die bei 200° in Jodsäure-Anhydrid, J_2O_5, übergehen und in höherer Temperatur in Jod und Sauerstoff zerfallen.



*) $JCl_5 + 3H_2O = JO_3H + 5HCl$. — $J_6 + 6KHO = JO_3K + 5KJ + 3H_2O$.

Die wässrige Lösung wirkt kräftig oxydirend. Die jods. Salze, von welchen nur die Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind, zerfallen beim Glühen in Jodmetall und Sauerstoff oder in Metalloxyd, Sauerstoff und Jod. *Salpeters. Silber* fällt aus der Lösung weisses jods. Silber, JO_3Ag, nur wenig in Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak löslich und daraus durch schweflige Säure als Jodsilber fällbar. Chlorbaryum, essigs. Blei und salpeters. Quecksilberoxydul erzeugen ebenfalls weisse in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure wird die Jodsäure unter Abscheidung von Jod zerlegt, welches mit einem Ueberschuss des Reductionsmittels unter Bildung von Jodwasserstoff sich umsetzt. Analog verhalten sich die jods. Salze. In einer Lösung, welche neben einem jods. Salz ein Jodmetall enthält, wird durch jede Säure, selbst Essigsäure, Jod abgeschieden (Nachweisung von jods. Kali im Jodkalium*). Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung eines reinen (kein Jodmetall enthaltenden) jods. Salzes erzeugt mit Stärkekleister erst dann blaue Jodstärke, wenn ein Reductionsmittel (z. B. Eisenvitriol) zugesetzt wird. Auf Kohle erhitzt verpuffen die jods. Salze, jedoch schwächer als die chlors. Salze.

8. **Fluor**, Fl = 19. — Findet sich hauptsächlich als Flussspath, $CaFl_2$, und Kryolith, $AlFl_3 + 3NaFl$, und ist Bestandtheil mehrerer natürlicher phosphors. und kiesels. Salze, sowie in geringer Menge der Mine-

*) $JO_3H + 5JH = 6J = 3H_2O$.

ralquellen, Pflanzenaschen und Knochen. — Die Eigenschaften des unverbundenen Fluors sind nicht mit Sicherheit bekannt.

a. *Fluorwasserstoffsäure*, HFl, und *Fluormetalle*. — Die Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes, beim Einathmen höchst schädlich wirkendes Gas, welches von Wasser in reichlicher Menge absorbirt wird. Die conc. wässrige Säure raucht ebenfalls an der Luft, wirkt stark ätzend und löst viele Metalle und Metalloxyde unter Bildung von Fluormetallen. Gold und Platin werden gar nicht, Blei nur schwierig davon angegriffen. Sie ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Kieselsäure sowie Silicate, die durch andere Säuren nicht oder kaum zersetzbar sind, mit Leichtigkeit zu lösen, unter Bildung von Fluorsilicium, $SiFl_4$, oder von Fluorsiliciumfluormetallen. Auf dieser Eigenschaft beruht ihre Anwendung zum Aufschliessen von Silicaten, zum Aetzen des Glases sowie auch das Verfahren zur Auffindung des Fluors. Die Fluormetalle sind theils löslich in Wasser, wie Fluorkalium, theils unlöslich oder schwerlöslich. *Chlorbaryum* fällt aus der wässrigen Säure, vollständiger aus einem löslichen Fluormetall weisses Fluorbaryum, $BaFl_2$, kaum in Wasser, leicht in viel Salzsäure oder Salpetersäure löslich; *Chlorcalcium* gallertartiges, beim Erwärmen und auf Zusatz von Ammoniak sich leichter abscheidendes Fluorcalcium, $CaFl_2$, fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in kalten verd. Säuren und in Ammoniaksalzen, schwieriger in Essigsäure. Die Färbung, welche dieser Nieder-

schlag der Gasflamme ertheilt, lässt bei der Untersuchung mit dem Spectroscop ausser den Streifen des Calciums noch eine feine grüne, für Fluor charakteristische Linie erkennen. *Salpeters. Silber* erzeugt keine Fällung. Alle Fluormetalle werden von conc. Schwefelsäure unter Entwickelung von Fluorwasserstoff zerlegt*); der Flussspath bildet hierbei eine kleisterartige, das Glas nicht benetzende Masse, welche erst beim Erwärmen die gasförmige Säure entlässt.

Zur Nachweisung des Fluors (in Knochen, Zähnen oder kieselsäurefreien Mineralien) erwärmt man die feingepulverte, mit conc. Schwefelsäure zu einem Brei angerührte Substanz gelinde in einem geräumigen Platintiegel, nachdem man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt hat, dessen convexe Seite mit Wachs überzogen und zur Blosslegung einiger Glasstellen radirt ist; in das Uhrglas giesst man etwas Wasser, damit das Wachs nicht schmilzt. Nach mehrstündiger Einwirkung nimmt man das Wachs von dem erwärmten Uhrglas sorgfältig hinweg, wo bei Gegenwart von Fluor die blossgelegten Stellen geätzt und matt erscheinen werden; bei sehr geringen Mengen Fluor werden die matten Stellen erst beim Anhauchen der gut abgetrockneten Glasfläche sichtbar. (Da die Schwefelsäure selbst zuweilen fluorhaltig ist und manche Glassorten auch durch Schwefelsäuredämpfe corrodirt werden, so ist durch einen Controlversuch ohne Substanz die Abwesenheit dieser Fehlerquellen nachzuweisen.)

*) z. B. $CaFl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + 2FlH$.

Enthält die auf Fluor zu prüfende Verbindung Kieselsäure, so schmilzt man sie mit kohlens. Natronkali, behandelt mit Wasser, entfernt aus der Lösung durch etwas kohlens. Ammoniak die Kieselsäure, neutralisirt beinahe mit Essigsäure und fällt mit Chlorcalcium. Der hierdurch entstehende Niederschlag, welcher alles Fluor enthalten muss, wird wie eben angegeben geprüft. — Oder man erwärmt die feingepulverte kieselsäurehaltige Verbindung in einem trocknen Glaskölbchen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz eines Stückchens Marmor und leitet das (neben Kohlensäure) sich entwickelnde Fluorsilicium in Ammoniak. Die Flüssigkeit wird sodann eingetrocknet, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, das Filtrat nochmals verdampft und die Salzmasse nun wie gewöhnlich in einem Platintiegel mit Schwefelsäure und einer mit Wachs überzogenen Glastafel auf Fluor geprüft. Bei nicht zu geringen Mengen von Fluor gelingt die Nachweisung auch, wenn man die kieselsäurehaltige Verbindung in einer Proberöhre mit conc. Schwefelsäure erwärmt und das sich entwickelnde Gas durch eine innen befeuchtete Glasröhre in Wasser leitet. Enthält das Gas Fluorsilicium, so trübt sich die Röhre durch gebildete Kieselsäure und das Wasser nimmt eine saure Reaction an.

Erhitzt man ein Fluormetall mit Phosphorsalz am Ende einer an beiden Seiten offenen Glasröhre in der Art, dass die Flamme theilweise in die Röhre hineinschlägt, so entwickelt sich, mit den Wasserdämpfen, Fluorwasserstoffsäure, welche Fernambukpapier strohgelb färbt und auf dem Glase, nach dem Verdampfen,

einen matten Fleck hinterlässt. Manche fluorhaltige Silicate (Glimmer, Turmalin) entwickeln schon beim Glühen für sich Fluorsilicium. Zur Bestimmung des Fluors neben Phosphorsäure in unlöslichen Verbindungen schmilzt man diese mit kohlens. Natronkali und Kieselsäure und fällt aus der wässrigen Auflösung zuerst die Kieselsäure mit kohlens. Ammoniak und dann, nachdem man den grössten Theil des kohlens. Alkalis neutralisirt hat, die Phosphorsäure und das Fluor mittelst Chlorcalcium. Der Niederschlag wird (zur Entfernung von mitgefälltem kohlens. Kalk) nach dem Glühen mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade eingetrocknet, mit Wasser ausgewaschen, dann geglüht und gewogen. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure verjagt man nun das Fluor, fällt durch Alkohol den schwefels. Kalk und, im Filtrat, die Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak.

9. **Bor**, B = 11. — Nur als Borsäure und bors. Salz, spurweise auch in Mineralwässern vorkommend. — Grünlichbraunes amorphes, beim Erhitzen zu Borsäure verbrennendes Pulver oder sehr harte Krystalle, unlöslich in Säuren und Alkalien, aber durch Glühen mit Kalihydrat in bors. Salz übergehend.

Die *Borsäure*, BO_3H_3, bildet farblose schuppige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle, welche beim Schmelzen in glasartiges Borsäure-Anhydrid, B_2O_3, übergehen. Die Lösung reagirt schwach sauer, und färbt eingetauchtes Curcumapapier nach dem Trocknen braunroth; die alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme und auch die Gasflamme nimmt durch Bor-

säure eine intensiv grüne Farbe an, welche mittelst des Spectroscops in eine Reihe charakteristischer grüner und blauer Streifen zerlegt wird, die zur sicheren Erkennung der Borsäure dienen. Beim Kochen der Lösung verflüchtigt sich ein Theil der Borsäure mit den Wasserdämpfen; überschüssiges kohlens. Natron verhindert die Verflüchtigung. Die bors. Alkalien sind, mit alkalischer Reaction, löslich in Wasser; durch Verdampfen mit Salzsäure geht das Alkalimetall vollständig in Chlormetall über. Die übrigen bors. Salze sind schwerlöslich, kein einziges ist unlöslich, wesshalb die Borsäure durch kein Metallsalz vollständig ausgefällt werden kann. — Mit *Kalk-*, *Baryt-*, *Bleioxyd-*, *Silberoxyd-*, *Quecksilberoxydul-* und *Eisenoxydsalzen* geben die löslichen bors. Salze, bei nicht zu grosser Verdünnung, weisse oder gelbliche Niederschläge, die alle leicht auflöslich sind in Säuren und in Ammoniaksalzen. Die bors. Alkalien lösen beim Schmelzen viele Metalloxyde zu charakteristisch gefärbten Doppelsalzen (Gläsern) auf. Bors. Salze, mit conc. Schwefelsäure befeuchtet, färben die blaue Gasflamme ebenso wie die freie Borsäure; bei sehr geringem Borsäuregehalt einer Substanz tritt diese grüne Färbung in der Gasflamme und vor dem Löthrohr in Folge der Bildung von *Fluorbor*, BFl_3, noch vorübergehend und schwach auf, wenn man die befeuchtete Substanz mit einem Gemenge von 1 Th. Flussspath und $4^1/_2$ Th. sauren schwefels. Kali's auf dem Platindraht erhitzt.

Zur Nachweisung der Borsäure in löslichen oder unlöslichen Verbindungen erwärmt man die gepulverte Substanz mit etwas conc. oder nur wenig verd. Schwefelsäure, fügt Weingeist zu und zündet diesen an; bei Gegenwart von auch nur wenig Borsäure zeigt die Flamme, besonders beim Umrühren, eine grüne Färbung. Oder man taucht in die Auflösung der Verbindung in Salzsäure einen Streifen Curcumapapier; derselbe wird, wenn auch nur Spuren von Borsäure vorhanden sind, nach dem Trocknen braunroth. — Durch Erwärmen mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, weniger leicht mit Schwefelsäure und Alkohol, wird die Borsäure aus ihren Salzen vollständig als Fluorbor oder Borsäureäther verflüchtigt. Durch Schmelzen mit kohlens. Alkali werden die natürlichen unlöslichen bors. Verbindungen vollständig zersetzt; von der Phosphorsäure trennt man die Borsäure durch Fällung der ersteren als phosphors. Magnesia-Ammoniak, wo die Borsäure in Lösung bleibt.

10. **Silicium**, Si = 28. — Aeusserst verbreitet, jedoch nur als Kieselsäure, theils frei, theils in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit Metallen verbunden als kiesels. Salz; ferner in den Gewässern und in der Asche vegetabilischer und mancher thierischer Substanzen. — Braunes, amorphes, beim Glühen unvollständig zu Kieselsäure verbrennendes Pulver oder schwarze harte, selbst beim Glühen im Sauerstoff unveränderliche Krystalle. Löst sich nicht in Säuren, aber unter Entwickelung von Wasserstoff in Kalilauge zu kiesels. Salz.

a. *Kieselsäure.* — Das Anhydrid, SiO_2, findet sich krystallisirt oder krystallinisch, farblos oder gefärbt als Bergkrystall, Quarz, Rauchtopas, Amethyst, Sand u. s. w.; amorph oder mit krystallinischer Kieselsäure gemengt, ist es im Achat, Jaspis, Chalcedon und Feuerstein enthalten. Kieselsäurehydrat ist mit wechselndem Wassergehalt im Opal, Hyalith und Kieselsinter, sowie gelöst in den Gewässern enthalten. — Das durch Glühen des Hydrats erhaltene amorphe Kieselsäure-Anhydrid ist ein weisses geschmackloses, nur im Knallgasgebläse schmelzbares Pulver, unlöslich in Wasser und allen Säuren, Fluorwasserstoffsäure ausgenommen; langsam aber vollständig löslich in der Siedhitze in verd. Natronlauge oder in einer conc. Lösung von kohlens. Natron; das krystallinische Anhydrid wird auch im feingepulverten Zustande nur schwierig davon angegriffen*). — Kieselsäurehydrat, SiO_3H_2, erhält man durch Vermischen der wässrigen Lösung eines kiesels. Alkalis mit einer Säure und Trocknen der abgeschiedenen und ausgewaschenen Kieselgallerte an der Luft. Durch Dialyse einer Mischung von wässrigem kiesels. Natron mit überschüssiger verd. Salzsäure erhält man eine schwach sauer reagirende wässrige Lösung des Hydrats, welche im conc. Zustande von selbst, verdünnt durch Zusatz von etwas kohlens.

*) Diese Löslichkeit der Kieselsäure in ätzenden oder kohlens. Alkalien macht es bei genauen Analysen zur Bedingung, Flüssigkeiten, welche ätzendes oder kohlens. Alkali enthalten, nicht in Glas- oder Porzellangefässen, sondern in Platinschalen zu kochen und zu verdampfen.

Natron oder von anderen Salzen zu gallertartigem, in Wasser nur wenig löslichem Kieselsäurehydrat erstarrt. Beim gelinden Erwärmen geht dieses Hydrat, unter Abgabe von Wasser, in condensirtere Formen, in Polykieselsäuren über, welche vielleicht den Formeln $Si_2O_5H_2$, $Si_3O_8H_4$, $Si_3O_7H_2$ und $Si_4O_9H_2$ entsprechen und aus deren Existenz sich die Mannichfaltigkeit in der Zusammensetzung der Silicate erklärt.

Die kiesels. Salze sind, mit Ausnahme der kiesels. Alkalien, in Wasser unlöslich. Die wässrige Lösung eines kiesels. Alkalis wird durch Salze der *alkalischen Erden*, der *Erden* und der *schweren Metalle* gefällt; die in verd. Säuren meist löslichen Niederschläge werden durch conc. Säuren unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. *Salmiak* und *kohlens. Ammoniak* (weniger vollständig Schwefelammonium oder Schwefelkalium) fällen gallertartige oder flockige (alkalihaltige) Kieselsäure; *Kalkwasser*, eine Auflösung von *Thonerde in Kali* oder von *Zinkoxyd in Ammoniak* scheiden unlösliche kiesels. Doppelsalze ab. Uebersättigt man eine *verdünnte* wässrige Lösung eines kiesels. Alkalis mit Salzsäure oder Salpetersäure, so bleibt alle Kieselsäure gelöst; verdampft man diese Lösung bis zu einem gewissen Punkt, oder vermischt man eine etwas conc. Lösung mit der Säure, so bildet die abgeschiedene Kieselsäure in der Regel eine Gallerte, bisweilen auch ein flockiges Pulver, welche beim *völligen* Eintrocknen (im Wasserbade) in Wasser und Säuren unlöslich werden. Behandelt man die eingetrocknete (aber nicht geglühte) Masse mit Wasser, so lösen sich die Chlor-

metalle oder die salpeters. Salze der Alkalien oder alkalischen Erden vollkommen auf, während die Kieselsäure rein zurückbleibt; bei Gegenwart solcher Basen, welche wie Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia u. s. w. beim Eintrocknen (unter Säureverlust) basische, in Wasser unlösliche Verbindungen bilden, ist es durchaus erforderlich, zur völligen Trennung der Kieselsäure die eingetrocknete Masse zuerst mit etwas conc. Säure zu befeuchten; nach halbstündigem Stehen lösen sich dann alle mit der Kieselsäure verbunden gewesene Basen beim Erwärmen mit Wasser auf. (Trennung der Kieselsäure von allen basischen, in Salz- oder Salpetersäure löslichen Oxyden.)

Analyse kiesels. Verbindungen. — Die in der Natur vorkommenden oder durch Kunst erzeugten Silicate sind theils krystallisirt, theils bilden sie krystallinische oder amorphe (glasartige), mannichfach gefärbte Massen, die in der Regel mehrere verschiedene Basen enthalten und sich je nach der Menge oder der Natur dieser letzteren gegen Zersetzungsmittel verschieden verhalten. Die eine Klasse dieser Silicate ist im feingepulverten Zustande durch Säuren zersetzbar, in der Art, dass ihr ganzer Kieselsäuregehalt als Gallerte oder in Flocken abgeschieden wird. Hierher gehören die *Zeolithe*, welche sich durch einen Gehalt an Wasser auszeichnen, die meisten *Schlacken*, sowie überhaupt alle diejenigen Silicate, in welchen eine stärkere Base, im Verhältniss zur Kieselsäure, in überwiegender Menge vorhanden ist. Manche Silicate, wie Vesuvian oder Granat, sind erst nach dem Glühen oder Schmelzen

durch Säuren zersetzbar; die Zeolithe werden dagegen, wenn durch Glühen das Wasser entfernt ist, schwieriger von Säuren angegriffen; doch finden auch hier Ausnahmen statt, sofern geglühter Prehnit leichter durch Säuren zerlegt wird, als der ungeglühte, wasserhaltige.

Bei der Analyse von Zeolithen, Schlacken und anderen durch Säuren zersetzbaren Silicaten digerirt man die feingepulverte Verbindung mit einem Ueberschuss von conc. Salzsäure, bis das körnige oder sandige (durch Reiben mit dem Glasstab zu erkennende) Steinpulver verschwunden und nur gallertartige oder flockige Kieselsäure vorhanden ist. Es bleibt hierbei stets ein Theil der Kieselsäure in der Salzsäure gelöst; um denselben abzuscheiden, verdampft man die Flüssigkeit im Wasserbade (zuletzt unter Umrühren) zur Trockne, befeuchtet die völlig getrocknete Masse gleichförmig mit etwas conc. Salzsäure, erwärmt nach halbstündigem Stehen mit Wasser und filtrirt die rein ausgeschiedene Kieselsäure ab. Mässig verd. Schwefelsäure zersetzt die meisten Silicate leichter als Salzsäure; bei einem Kalkgehalt des Minerals ist die Analyse jedoch mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft, wesshalb die Anwendung von Salzsäure vorgezogen wird. Bei bleioxydhaltigen Silicaten wählt man Salpetersäure.

Die andere Klasse von Silicaten wird durch Digestion mit Säuren nur sehr schwierig, unvollständig oder gar nicht zersetzt; solche Silicate müssen zur Ermittelung und Bestimmung der darin enthaltenen

Basen vorher *aufgeschlossen*, d. h. durch Salzsäure zersetzbar gemacht werden. Dies geschieht in den meisten Fällen durch Schmelzen der äusserst feingepulverten oder geschlämmten Verbindung mit dem 3—4fachen Gewicht trocknen kohlens. Natrons oder einer Mischung von 2 Th. kohlens. Kali und $1^1/_2$ Th. kohlens. Natron im Platintiegel. Nach viertelstündigem bis halbstündigem Schmelzen bringt man die erkaltete Masse in ein Becherglas und setzt nach und nach überschüssige Salzsäure zu, indem man einen in Folge der Kohlensäureentwickelung leicht möglichen Verlust durch ein aufgedecktes Uhrglas oder ein Porzellanschälchen verhindert. Durch gelinde Digestion befördert man die Zersetzung der geschmolzenen Masse; die vollkommene Aufschliessung des Minerals erkennt man daran, dass nur flockige Kieselsäure ungelöst vorhanden ist, welche sich mit einem Glasstabe weich anfühlt, während unzersetztes Steinpulver beim Umrühren mit dem Glasstabe das Glas ritzt, worüber das Gehör stets sicheren Aufschluss gibt. Die Flüssigkeit wird nun, wie bei der Analyse von Zeolithen, mit der darin schwimmenden Kieselsäure im Wasserbade (zuletzt im Sandbade) unter Umrühren zur völligen *Trockne* verdampft, die trockne Masse von Neuem mit conc. Salzsäure befeuchtet, nach halbstündigem Stehen mit Wasser erwärmt und die Kieselsäure abfiltrirt; sie muss vor dem Glühen vollständig getrocknet sein.

Manche natürliche kiesels. Verbindungen — wie Zirkon, Cyanit, Cymophan — erfordern zu ihrer völ-

ligen Aufschliessung ein anhaltendes, starkes Schmelzen mit dem kohlens. Alkali; die Zersetzung wird erleichtert durch einen Zusatz von Kali- oder Natronhydrat, welches man in die Mitte der in den Platintiegel fest eingedrückten Mischung bringt. Bei Silicaten, welche Alkalien enthalten, geschieht die Aufschliessung — wenn die Kieselsäure gleichzeitig mit den Basen bestimmt werden soll — durch Glühen mit dem 4—5fachen Gewicht Barythydrat, kohlens. Baryt oder auch kohlens. Kalk*). Die Kieselsäure wird aus der aufgeschlossenen Masse entweder wie oben angegeben abgeschieden und dann aus der salzs. Lösung der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure gefällt, worauf man im Filtrat die Basen bestimmt; oder man digerirt die durch Glühen erhaltene gesinterte Masse mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak und Ammoniak, indem man die Einwirkung durch öfteres Umrühren befördert, verdampft die Mischung im Wasserbade zur Trockne und wiederholt die Digestion und das Eindampfen in derselben Weise noch einige Male. Die Alkalien werden alsdann durch Auslaugen mit Wasser als kohlens. Salze (zuweilen mit einer Spur von Thonerde) gelöst; der Rückstand ist mit Salzsäure zu zersetzen und wie angegeben weiter zu behandeln. — Oder man ermittelt die Kieselsäure und alle Basen, mit Ausnahme der Alkalien, durch Aufschliessen mit kohlens. Alkali und zersetzt eine zweite

*) Die Aufschliessung wird erleichtert, wenn man dem kohlens. Kalk $^1/_4$ seines Gewichts Salmiak zusetzt.

Portion mittelst Fluorwasserstoffsäure zur Bestimmung der Alkalien. Man setzt hierzu die in einem Platinschälchen befindliche, mit verd. Schwefelsäure übergossene, feingepulverte kiesels. Verbindung den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure aus, welche sich in einem verschliessbaren Bleiapparat aus Flussspath und conc. Schwefelsäure entwickeln. Nach ein- bis zweitägiger Einwirkung erhält man eine wasserklare Auflösung von schwefels. Salzen der in dem Silicat enthaltenen Basen. Sie wird, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, zur Trockne verdunstet und die Basen nach den Methoden getrennt und bestimmt, die sich aus ihrer Qualität ergeben.

Manche gemengte Silicate, wie Klingstein, Thonschiefer u. s. w., enthalten eine kiesels. Verbindung, welche durch Säuren — wie ein Zeolith — zersetzbar ist, neben einer anderen, dadurch nicht zerlegbaren. Sie werden zuerst durch Digestion mit conc. Salzsäure zerlegt und die mit Wasser verdünnte, alle Basen des zersetzbaren Antheils enthaltende Lösung filtrirt. Der aus unzersetztem Gestein und abgeschiedener Kieselsäure bestehende Rückstand wird portionenweise in eine kochende (und mehrmals zu erneuernde) Lösung von kohlens. Kali eingetragen und heiss filtrirt. Die alkalische Lösung liefert nach dem Verdampfen mit Salzsäure die Kieselsäure des zersetzten Silicats; der unlösliche Antheil wird, zur weiteren Analyse, wie ein durch Säuren unzersetzbares Silicat behandelt. — Bei manchen Silicaten hat man, neben Wasser und den kiesels. Metalloxyden, noch auf andere Bestand-

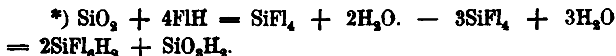
theile Rücksicht zu nehmen; so enthalten die Turmaline Fluor und Borsäure, der Nosean Chlor und Schwefelsäure, der Cancrinit Kohlensäure, der Hauyn und Ultramarin Chlor und Schwefel, sehr viele Gebirgsarten enthalten Phosphorsäure. Die Turmaline werden erst nach dem Glühen, wobei Fluorsilicium entweicht, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzt.

Von der *Titansäure* trennt man die Kieselsäure durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali im Platintiegel, worauf sich die Titansäure durch Wasser ausziehen lässt, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. Enthält die Lösung neben Titansäure noch schwefels. Salze von Thonerde und Eisenoxyd, so sättigt man sie, zur Reduction des letzteren, mit Schwefelwasserstoff und leitet dann (ohne den ausgeschiedenen Schwefel abzufiltriren) unter Erhitzen zum Sieden längere Zeit Kohlensäure hindurch. Die unter diesen Umständen allein gefällte Titansäure bleibt nach dem Glühen rein zurück.

Erkennung der Kieselsäure. Man erkennt die Kieselsäure an ihrer völligen Unlöslichkeit in Säuren und an ihrem Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht vor dem Löthrohr. In schmelzendem Phosphorsalz ist die Kieselsäure nur sehr wenig löslich; der grösste Theil derselben schwimmt in der Perle als schwammige Masse (Kieselskelett) herum, welche leichter sichtbar ist, wenn das Glas glüht, als wenn es kalt ist. Den Silicaten wird hierbei die Base durch die Phosphorsäure entzogen, unter Abscheidung des Kieselskelettes. Reine Kieselsäure liefert stets ein klares,

nie ein opalisirendes Glas. In Borax ist die Kieselsäure langsam, aber völlig auflöslich. Mit (nicht zu viel) Soda schmilzt die Kieselsäure unter Aufbrausen zu einem klaren und auch bei der Abkühlung klar bleibenden Glase zusammen. Reine Kieselsäure hinterlässt, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure verdampft, keinen Rückstand; in kochendem, wässrigem, ätzendem oder kohlens. Alkali löst sie sich (bei Anwendung einer Platinschale) vollkommen auf, die gesättigte Lösung gelatinirt beim Erkalten; bei Gegenwart einer Erde oder eines Metalloxyds bleibt ein kiesels. Salz ungelöst.

b. *Siliciumfluorwasserstoffsäure* (Kieselflusssäure), $SiFl_4,2FlH$. — Bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure entsteht gasförmiges, an der Luft rauchendes Fluorsilicium, $SiFl_4$, welches in Berührung mit Wasser in Siliciumfluorwasserstoffsäure und in sich abscheidendes Kieselsäurehydrat zerfällt*). Auch beim Auflösen von Kieselsäure-Anhydrid in wässriger Fluorwasserstoffsäure bildet sich Siliciumfluorwasserstoffsäure; bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Silicate enstehen Siliciumfluormetalle. Die nur in wässriger Lösung bekannte Siliciumfluorwasserstoffsäure ist eine stark sauer reagirende, beim Verdampfen in Platingefässen in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff zerfallende Flüssigkeit; beim Verdampfen in Glas- oder Porzellangefässen


*) $SiO_2 + 4FlH = SiFl_4 + 2H_2O$. — $3SiFl_4 + 3H_2O = 2SiFl_6H_2 + SiO_3H_2$.

werden diese stark angegriffen. *Chlorbaryum* fällt aus der Säure krystallinisches, in Wasser fast, in Alkohol ganz unlösliches Siliciumfluorbaryum, $SiFl_6Ba$; *Kalisalze* fällen durchscheinend amorphes Siliciumfluorkalium, $SiFl_6K_2$, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich; *Strontian-* und *Bleisalze* erzeugen keine Fällung. Die Siliciumfluormetalle zerfallen beim Glühen in Fluorsilicium und in Fluormetall; beim Verdampfen mit Schwefelsäure hinterlassen sie, unter Entwickelung von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff, schwefels. Salz.

11. **Kohlenstoff**, C = 12. — Findet sich unverbunden als Diamant und Graphit, als Kohlensäure in der Luft und in allen Gewässern, sowie als kohlens. Salz, insbesondere als Kalksalz; ist Hauptbestandtheil aller organischen Körper und ihrer als Anthracit, Steinkohle, Braunkohle u. s. w. auftretenden Zersetzungsproducte. — Der Hauptcharakter der Kohle ist ihre Unlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sowie in Säuren und Alkalien; ihre Feuerbeständigkeit beim Glühen in verschlossenen Gefässen und ihre Verbrennlichkeit zu Kohlensäure beim Erhitzen im Sauerstoff oder an der Luft. Diamant wird durch Salpetersäure, Königswasser oder ein Gemisch von Salpetersäure und chlors. Kali nicht verändert; Graphit verwandelt sich beim Behandeln mit Salpetersäure und chlors. Kali in gelbe, in Wasser unlösliche Körper; die schwarze amorphe, leichter verbrennliche Kohle geht damit in braune, in Wasser lösliche Körper über. — Alle Kohlenstoffverbindungen entwickeln beim

Glühen mit Kupferoxyd oder chroms. Blei Kohlensäure, die (nach dem Trocknen durch Chlorcalcium) in einem Kaliapparat aufgefangen und gewogen werden kann.

a. *Kohlenoxyd*, CO. — Entsteht bei unvollkommener Verbrennung der Kohle, beim Leiten von Kohlensäure über glühende Kohle, beim Glühen von kohlens. Salzen mit Kohle und beim Erwärmen von vielen org. Verbindungen, z. B. Oxalsäure, Blutlaugensalz, mit conc. Schwefelsäure*). — Farb- und geruchloses, giftiges, mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure verbrennendes Gas. Wird nur wenig von Wasser, aber leicht von einer Lösung von Kupferchlorür in conc. Salzsäure absorbirt und verbindet sich im directen Sonnenlicht mit Chlor zu bei gew. Temp. gasförmigem, erstickend riechenden Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$.

b. *Kohlensäure*, CO_2. — Nur als Anhydrid und als — dem nicht darstellbaren Hydrat, CO_3H_2, entsprechende — kohlens. Salze bekannt. — Farbloses, durch starken Druck condensirbares, schwach säuerlich und stechend riechendes Gas, welches schwerer ist als atmosphärische Luft (spec. Gew. 1,524) und sich desshalb, ähnlich wie eine tropfbare Flüssigkeit, aus einem Gefäss in ein anderes giessen lässt. Nicht brennbar und auch das Athmen sowie die Verbrennung anderer Körper nicht unterhaltend. Wasser absorbirt unter

*) $CO_2 + C = 2CO$. — $CO_3Ca + C = CaO + 2CO$. — $C_2H_2O_4 + SO_4H_2 = SO_4H_2 + H_2O + CO_2 + CO$. — $Fe(CN)_2 + K_4(CN)_4 + 6SO_4H_2 + 6H_2O = 2SO_4K_2 + SO_4Fe + 3[SO_4(NH_4)_2] + 6CO$.

gewöhnlichem Druck etwa das gleiche Vol., unter höherem Druck eine grössere Menge Kohlensäure; von Kalilauge oder befeuchtetem Kalihydrat wird sie leicht und in grosser Menge aufgenommen. Die wässrige Lösung röthet Lakmus vorübergehend und verliert die meiste Säure beim Stehen an der Luft, vollständiger beim Erhitzen. *Kalkwasser* erzeugt beim Schütteln mit kohlensäurehaltiger Luft oder beim Vermischen mit kohlens. Wasser einen weissen Niederschlag von kohlens. Kalk, CO_3Ca, der in einem Ueberschuss des kohlens. Wassers sich wieder löst. Analog verhält sich Barytwasser.

Von den neutralen kohlens. Salzen sind nur die der Alkalien und das Thalliumsalz in Wasser löslich, die übrigen sind darin unlöslich oder schwerlöslich. Die (alkalisch reagirende) Lösung von kohlens. Natron erzeugt desshalb in den Salzen der alkalischen Erden, der Erden und schweren Metalle Niederschläge von neutralem oder basisch kohlens. Salz oder von Hydroxyd. Die in Wasser unlöslichen neutralen kohlens. Salze der alkalischen Erden, der Magnesia, des Eisen- und Manganoxyduls u. s. w. lösen sich, als saure kohlens. Salze, in kohlensäurehaltigem Wasser; diese Lösungen trüben sich beim Stehen an der Luft, rascher beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlensäure und Abscheidung von kohlens. Salz oder von Hydroxyd. Eine Auflösung von zweifach-kohlens. Salz erzeugt in Magnesiasalzen oder in der stark verd. Lösung eines Kalksalzes in der Kälte keine Fällung, wohl aber beim Erhitzen. Thonerde und Eisenoxyd

werden aus ihren Salzen durch zweifach-kohlens. Natron auch in der Kälte ausgefällt.

Die festen kohlens. Salze sowie ihre nicht zu verd. Auflösungen sind leicht daran erkenntlich, dass sie durch alle Säuren unter Aufbrausen zersetzt werden. Das entweichende, fast geruchlose Gas erzeugt, durch Kalkwasser, Barytwasser oder Bleiessig geleitet oder (nach dem Ausgiessen des Gases in eine andere Röhre) damit geschüttelt, sogleich eine weisse Trübung. Einige natürliche kohlens. Salze (Spatheisenstein, Dolomit) werden erst beim Erwärmen mit conc. Säuren unter Aufbrausen zerlegt. Beim Glühen für sich bleiben die neutralen kohlens. Alkalien, sowie der kohlens. Baryt unzersetzt; der kohlens. Kalk verliert die Kohlensäure vollständig erst bei starkem Glühen (am besten über dem Gebläse), bei Gegenwart von Kohle erfolgt die Zersetzung weit leichter, unter Bildung von Kohlenoxyd; alle übrigen kohlens. Salze werden durch Glühen sehr leicht zerlegt.

Die Kohlensäure wird entweder durch den Gewichtsverlust bestimmt, welchen ihre Verbindungen erleiden, wenn sie mittelst einer nicht zu verd. Säure in einem Apparate zerlegt werden, welcher neben genauer Wägung auch das Trocknen der entweichenden Kohlensäure gestattet, oder direct, indem man sie nach vollständigem Trocknen in einem gewogenen, mit Kalilauge oder Natronkalk beschickten Absorptionsapparat aufsammelt. (Ueber die Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre und des Wassers s. d. IV. Abth.) Einem Gemenge von schwefligs.

(oder Schwefelwasserstoff-) Gas mit kohlens. Gas wird das erstere durch Mangan- oder Bleisuperoxyd oder durch Quecksilberoxyd (feucht auf einen Porzellanstab aufgetragen und getrocknet), sowie durch eine conc., mit Schwefelsäure vermischte Auflösung von saurem chroms. Kali (Schwefelwasserstoff auch durch Kupfervitriol) vollkommen entzogen. Von nicht sauren Gasen trennt man die Kohlensäure durch Kalihydrat, durch welches sie ganz absorbirt wird.

c. *Cyan und Cyanverbindungen.* — Das *Cyan*, CN = Cy, ist ein farbloses, coërcibles Gas von eigenthümlichem, Nase und Augen reizendem Geruch. Verbrennt mit purpurrother Flamme zu Kohlensäure und Stickstoff. Wasser absorbirt etwa 4—5 Vol. des Gases, in Weingeist ist es löslicher; die Lösungen zersetzen sich nach und nach unter Abscheidung eines braunen Körpers und Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff. Von Kalihydrat und feuchtem Quecksilberoxyd wird es vollkommen absorbirt; erhitztes Kalium und Natrium verbinden sich damit unter Feuererscheinung zu Cyanmetallen.

Die *Cyanwasserstoffsäure* (*Blausäure*), HCy, ist eine wasserhelle, eigenthümlich betäubend riechende und höchst giftig wirkende, im wasserfreien Zustand bei 27° siedende Flüssigkeit*). Mischt sich mit

---

*) Man bereitet die Blausäure am zweckmässigsten durch Destillation von 10 Th. gelbem Blutlaugensalz mit einem Gemisch von 7 Th. Schwefelsäure und 14 Th. Wasser. Leitet man die Dämpfe durch ein, mit Wasser von 30° umgebenes Chlorcalcium-Rohr in ein mit Eis abgekühltes Gefäss, so erhält man die

Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, zersetzt sich im reinen Zustande schon beim Aufbewahren und zerfällt mit Alkalien und conc. Säuren in Ameisensäure und Ammoniak*). Die wässrige Lösung röthet Lakmus nicht; sie verbindet sich mit Metalloxyden zu Cyanmetallen und löst Quecksilberoxyd unter Bildung von Cyanquecksilber, $HgCy_2$. — Von den Cyanmetallen sind die der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, riechen nach Blausäure und werden durch alle Säuren, selbst durch Kohlensäure zersetzt. Die Cyanüre der schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser, nicht zersetzbar durch verd. Sauerstoffsäuren, aber zersetzbar durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure, durch Salzsäure, zum Theil auch durch Schwefelwasserstoff. Cyankalium und Cyannatrium sind in der Glühhitze und bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmelzbar; bei Luftzutritt geglüht, entsteht cyans. Salz. Dasselbe findet statt beim Glühen von Cyankalium mit den Oxyden der meisten schweren Metalle, unter Reduction der letzteren. Die Cyanüre der edlen Metalle zerfallen beim Glühen für sich in Metall und

---

wasserfreie Säure. Zur Darstellung der wässrigen Säure leitet man die nicht getrockneten Dämpfe durch ein Kühlrohr direct in kaltes Wasser. — Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $2FeK_4Cy_6 + 3SO_4H_2 = 2FeKCy_3 + 3SO_4K_2 + 6HCy$. — Die im Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser enthaltene Blausäure entsteht, neben Zucker und Bittermandelöl, aus dem Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O + CNH$.

*) $CNH + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3$.

Cyan, die der übrigen schweren Metalle in Stickstoff und Kohlenmetall. — Die Cyanüre der Alkalimetalle bilden mit vielen anderen Cyanmetallen lösliche Doppelcyanüre. So lösen sich die Cyanüre von *Gold*, *Palladium*, *Silber*, *Kupfer*, *Cadmium* *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen*, *Zink* sehr leicht in Cyankalium auf; die Auflösung wird weder von ätzendem, noch von kohlens. Alkali gefällt; aus einigen dieser alkalischen Doppelcyanüre wird, wie bei *Silber*, *Quecksilber*, *Cadmium*, das schwere Metall durch Schwefelwasserstoff leicht als Schwefelmetall gefällt, bei anderen dagegen gar nicht, wie bei *Eisen* und *Kobalt*, oder nur schwierig und theilweise, wie bei *Mangan*, *Nickel*, *Zink* und *Kupfer*.

Salpeters. Silber fällt aus wässriger Blausäure oder Cyankalium weisses, käsiges Cyansilber, AgCy, unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in unterschwefligs. Natron, in Ammoniak, Cyankalium und in conc. Salpetersäure. Mit conc. Salzsäure entwickelt es den Geruch der Blausäure, wodurch es sich leicht von Chlor-, Brom- oder Jodsilber unterscheidet; beim Glühen zerfällt es in Cyangas und Halbcyansilber oder Metall. Cyanquecksilber wird durch salpeters. Silber nicht gefällt; nach der Ausfällung des Quecksilbers durch metallisches Eisen lässt sich jedoch das Cyan in gewöhnlicher Weise nachweisen; durch Salzsäure wird das Cyanquecksilber unter Entwickelung von Blausäure zersetzt. — *Salpeters. Quecksilberoxydul* fällt graues reducirtes Quecksilber; die Flüssigkeit enthält dann Cyanid*). Aus einer mit schwefliger

*) $(NO_3)_2Hg_2 + 2HCy = HgCy_2 + 2NO_3H + Hg$.

Säure vermischten Auflösung von *Kupfervitriol* fällt Cyankalium (oder Blausäure) weisses Kupfercyanür, Cu_2Cy_2, löslich in Cyankalium; aus *Eisenchlorid* fällt Cyankalium Eisenoxydhydrat unter Freiwerden von Blausäure. *Eisenoxydulsalze* geben mit Cyankalium (nicht mit freier Blausäure) einen gelblichrothen, aus cyankaliumhaltigem Eisencyanür bestehenden Niederschlag, in Cyankalium, besonders auf Zusatz von Kali, löslich; die Flüssigkeit enthält dann *Ferrocyankalium*. Hierauf beruht eine Methode zur Nachweisung von Blausäure und — da beim Glühen einer stickstoffhaltigen org. Substanz mit Kalium Cyankalium entsteht — auch zur Nachweisung von Stickstoff in organ. Verbindungen: Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit zuerst mit Kali, dann mit einem Eisenoxyduloxydsalz (an der Luft gestandener Eisenvitriollösung) und zuletzt mit überschüssiger Salzsäure, welche das mitgefällte Eisenoxyduloxyd auflöst und reines Berlinerblau zurücklässt; sind nur Spuren von Blausäure vorhanden, so erhält man eine blaugrüne Flüssigkeit, aus der sich nach und nach blaue Flocken absetzen. Empfindlicher ist folgendes Verfahren: Man erwärmt die mit etwas Ammoniak und (bei Spuren von Blausäure mit einem Tropfen) gelbem Schwefelammonium vermischte Flüssigkeit bis sie entfärbt und das überschüssige Schwefelammonium ganz zersetzt ist. War Blausäure vorhanden, so hat sich Schwefelcyanammonium erzeugt, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung hervorbringt (vgl. S. 240). — Eine blausäurehaltige Flüssig-

keit löst *Quecksilberoxyd* zu Quecksilbercyanid auf, welches durch Alkalien nicht gefällt wird; Schwefelwasserstoff schlägt aus der alkalischen Flüssigkeit Schwefelquecksilber nieder, wodurch ebenfalls geringe Mengen von Blausäure erkannt werden können. Enthielt die mit Quecksilberoxyd behandelte Flüssigkeit gleichzeitig freie Salzsäure, so bewirkt Ammoniak einen Niederschlag von weissem Präcipitat. — Verdampft man salzsäurehaltige Blausäure mit Borax zur Trockne, so entweicht nur die Blausäure; die Salzsäure ist im Rückstand durch salpeters. Silber zu bestimmen.

Alle Cyanverbindungen liefern beim Glühen mit Kupferoxyd auf 2 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickstoff. — Mit conc. Schwefelsäure erwärmt, zerfallen die Cyanmetalle in schwefels. Ammoniak und Kohlenoxyd (vgl. S. 232). Erhitzt man die Mischung, bis die freie Schwefelsäure verdampft ist, so bleiben die Metalle als schwefels. Salze im Rückstand. Dieses Verhalten bietet zur Zerlegung und zur Bestimmung des Metallgehalts aller Cyanüre, auch der löslichen und unlöslichen Doppelcyanüre, den zweckmässigsten Weg. Durch Erhitzen mit schwefels. Quecksilberoxyd oder mit einer Mischung von 3 Th. schwefels. und 1 Th. salpeters. Ammoniak kann die Zerlegung ebenfalls, obwohl weniger zweckmässig, ausgeführt werden.

Die der *Cyansäure*, CN.OH, entsprechenden cyans. Salze sind daran erkennbar, dass sie mit Säuren unter Aufbrausen Kohlensäure entwickeln, die von unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure einen stechenden Geruch besitzt; die Lösung enthält dann ein Ammoniak-

salz. Auch die wässerige Lösung eines cyans. Alkalis zerfällt unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak*). Mit einer Lösung von schwefels. Ammoniak eingetrocknet, zerfällt das cyans. Kali in schwefels. Kali und Harnstoff**).

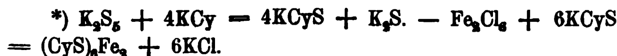
Die der *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, CN.SH, entsprechenden Schwefelcyanmetalle (Sulfocyan- oder Rhodanmetalle) sind meist in Wasser und auch in Weingeist löslich; das Natriumsalz findet sich in kleiner Menge im menschlichen Speichel. — *Salpeters. Silber* fällt aus den löslichen Schwefelcyanmetallen Schwefelcyansilber, CySAg, unlöslich in verd. Salpetersäure; *salpeters. Quecksilberoxydul* weisses Schwefelcyanquecksilber, $(CyS)_2Hg_2$, unlöslich in Wasser und beim Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff, Schwefelkohlenstoff und Quecksilberdampf und unter bedeutender Volumvergrösserung zu wurmförmigen Gestalten sich aufblähend; ein Gemisch von *Kupfervitriol* und *schwefliger Säure* fällt weisses Kupfersulfocyanür, $(CyS)_2Cu_2$ (vgl. S. 107). — *Eisenchlorid* erzeugt mit der freien Säure, sowie mit löslichen Schwefelcyanmetallen eine auf der Bildung von löslichem Eisensulfocyanid, $(CyS)_6Fe_2$, beruhende blutrothe, bei grosser Verdünnung noch rothgelbe Färbung, die auf Zusatz von essigs. Natron, aber nicht von Salzsäure verschwindet. Auf der intensiven, auch bei sehr grosser

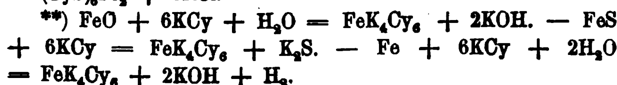
*) $CN.OH + H_2O = CO_2 + NH_3$.

**) $2[CN.OK] + SO_4(NH_4)_2 = 2[CNO(NH_4)] + SO_4K_2$. — $CNO(NH_4) = CO.2NH_2$.

Verdünnung noch wahrnehmbaren Färbung beruht das empfindlichste Verfahren zur Nachweisung des Eisenoxyds, der Schwefelcyanmetalle, der Blausäure und der löslichen Cyanmetalle und auch des Stickstoffs in org. Verbindungen, sofern lösliche Cyanmetalle (Cyankalium oder mit Ammoniak versetzte Blausäure) beim Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium in lösliches Schwefelcyanmetall übergehen und sofern beim Glühen einer stickstoffhaltigen org. Verb. mit Kalium Cyankalium entsteht*). — Mit Zink und verd. Schwefelsäure entwickeln die löslichen Schwefelcyanmetalle Schwefelwasserstoff.

Ferrocyankalium (Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz), $FeCy_2, 4KCy + 3H_2O$, entsteht beim Digeriren von Eisenoxydul, Schwefeleisen oder metallischem Eisen mit wässrigem Cyankalium**). Die wässrige Lösung des Ferrocyankaliums wird durch die Salze der meisten schweren Metalle, zum Theil mit charakteristischer Farbe des Niederschlags, gefällt. — Mit *Eisenchlorid* entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Eisencyanür-Cyanid (Berlinerblau), $3FeCy_2, 2Fe_2Cy_6$, unlöslich in Wasser und verd. Säuren, zersetzbar durch Kalilauge unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Bildung von Ferrocyankalium (vgl. S. 71). — *Schwefels. Kupfer* fällt braunrothes Ferrocyankupfer


*) $K_2S_5 + 4KCy = 4KCyS + K_2S$. — $Fe_2Cl_6 + 6KCyS = (CyS)_6Fe_2 + 6KCl$.


**) $FeO + 6KCy + H_2O = FeK_4Cy_6 + 2KOH$. — $FeS + 6KCy = FeK_4Cy_6 + K_2S$. — $Fe + 6KCy + 2H_2O = FeK_4Cy_6 + 2KOH + H_2$.

(Eisencyanür-Kupfercyanid), $FeCy_2, 2CuCy_2$ (S. 107); *salpeters. Silber* weisses Ferrocyansilber, $FeCy_2, 4AgCy$, unlöslich in verd. Salpetersäure und in Ammoniak, löslich in Cyankalium; Zink-, Cadmium-, Mangan-, Blei- und Quecksilbersalze erzeugen ebenfalls weisse, Nickelsalze blaugrüne, Kobaltsalze grüne Niederschläge; eine Auflösung von oxydfreiem *Eisenvitriol* bewirkt einen weissen, an der Luft rasch blau werdenden Niederschlag, $FeCy_2, KCy$ (vgl. S. 69). Die in Wasser und in Säuren unlöslichen Ferrocyanmetalle werden durch Kalilauge unter Rückbildung von Ferrocyankalium und Abscheidung von Metalloxyd zerlegt; beim Glühen mit kohlens. Kali entsteht, neben reducirtem Metall, Cyankalium und cyans. Kali; beim Erhitzen mit schwefels. Ammoniak bilden sich schwefels. Salze. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entwickelt das Ferrocyankalium allen Kohlenstoff als Kohlenoxyd und mit verd. Schwefelsäure die Hälfte des Cyans als Blausäure (vgl. S. 232 u. 236). Der Eisengehalt des Ferrocyankaliums wird durch ätzende, kohlens. und phosphors. Alkalien, sowie durch Schwefelammonium nicht ausgefällt.

Das durch Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung des Ferrocyankaliums entstehende*) *Ferridcyankalium* (Kaliumeisencyanid, rothes Blutlaugensalz), $Fe_2Cy_6, 6KCy$, unterscheidet sich von dem Ferrocyankalium darin, dass es durch Eisenchlorid nicht gefällt wird. *Eisenvitriol* erzeugt einen dem Berliner-

*) $2(FeCy_2, 4KCy) + Cl_2 = Fe_2Cy_6, 6KCy + 2KCl$.

blau sehr ähnlichen tiefblauen Niederschlag (Turnbull's Blau), $Fe_2Cy_6, 3FeCy_2$ *), der durch Kalilauge aber unter Abscheidung von Eisenoxyduloxyd zerlegt wird (S. 69). In alkalischer Lösung ist das Ferridcyankalium ein kräftiges Oxydationsmittel.

Kobalt, sowie auch *Chrom* und *Mangan* gehen, als Cyanüre, mit Cyankalium Verbindungen ein, welche ein dem Ferridcyankalium analoges Verhalten zeigen. Eine wässrige Auflösung von *Kobaltcyanidkalium*, Co_2Cy_6, 6KCy, wird durch Kochen mit verd. Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure, durch Chlor bei Gegenwart von freiem Alkali oder durch Quecksilberoxyd nicht zerlegt, während die Auflösung des Cyannickels in Cyankalium hierdurch zersetzt wird (vgl. Trennung des Nickels vom Kobalt S. 59). Die löslichen Kobaltcyanidverbindungen geben mit *Kupferoxydsalzen* einen hellblauen, mit *Nickeloxydsalzen* einen *grünlichblauen*, mit *Kobaltoxydsalzen* einen röthlichen, mit *Eisenoxydul*- und *Quecksilberoxydulsalzen* einen weissen Niederschlag. Diese Niederschläge sind meist unlöslich in verdünnten Säuren und leicht zersetzbar durch Alkalien. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Verdampfen bis zum Verjagen der freien Säure werden die Kobaltcyanmetalle analog wie die entsprechenden Ferrocyanverbindungen zerlegt.

Nitroprussidnatrium, $FeCy_5(NO)Na_2 + 2H_2O$ **). Die wässrige Lösung dieses Salzes ruft in Flüssigkeiten,

*) $Fe_2Cy_6, 6KCy + 3SO_4Fe = 3SO_4K_2 + [Fe_2Cy_6, 3FeCy_2]$.

**) Man erhält das Nitroprussidnatrium durch gelindes Digeriren von 1 Th. gelbem Blutlaugensalz mit einer Mischung von 2 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Wasser, bis die Flüssigkeit

welche eine nicht zu kleine (nicht unter 20 bis 30 Milligr. im Liter betragende) Menge eines löslichen Schwefelmetalls enthalten, eine bei Ueberschuss von Alkali purpurrothe, bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff violette bis blaue vorübergehende Färbung hervor, wesshalb sie als empfindliches Reagens auf lösliche Schwefelmetalle oder unter Zusatz von Alkalien auf Schwefelwasserstoff, sowie unter Zusatz von Schwefelwasserstoff, auf alkalisch reagirende Salze der Alkalien und alkalischen Erden angewendet werden kann. Mit freiem Schwefelwasserstoff tritt die Färbung nicht ein (S. 159). — In Verbindung mit Zinkvitriol dient das Nitroprussidnatrium auch zur Erkennung der schwefligen Säure (S. 164).

Von den zahlreichen weiteren Verbindungen des Kohlenstoffs sind nachstehend nur die häufiger in der chemischen Analyse vorkommenden oder verwendeten organischen Säuren aufgenommen. Bei Aufsuchung aller übrigen organischen Säuren, sowie von organischen Verbindungen überhaupt, ist ein ausführlicheres Werk über organische Chemie, in welchem die charakteristischen Eigenschaften angegeben sind, zu Rathe zu ziehen.

d. *Ameisensäure*, CHO.OH. — Farblose stechend riechende, bei 0° krystallisirende, bei 99° siedende

---

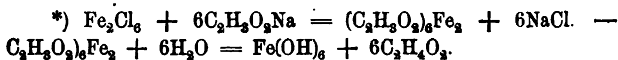
durch Eisenvitriol nicht mehr blau gefällt wird. Die erkaltete, von den Salpeterkrystallen getrennte und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird mit kohlens. Natron gesättigt, nach theilweisem Verdampfen mit 3 bis 4 Vol. Alkohol vermischt, nach längerem Stehen von den abgeschiedenen Salzen abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet.

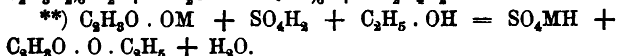
Flüssigkeit. Die Salze sind fast sämmtlich leicht löslich in Wasser. Das durch Erwärmen der freien Säure mit Bleioxyd entstehende Bleisalz ist krystallisirbar und reagirt nicht alkalisch. *Salpeters. Silber* fällt aus der conc. Lösung eines ameisens. Alkalis weisses, krystallinisches ameisens. Silber, CHO_2Ag, das sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von metallischem Silber zersetzt. Die Reduction tritt auch mit verd. Lösungen und selbst mit freier Ameisensäure ein. *Salpeters. Quecksilberoxydul* verhält sich analog. *Quecksilberchlorid* fällt in der Wärme Quecksilberchlorür. *Eisenchlorid* bewirkt in den Lösungen der ameisens. Salze eine rothe Färbung, ähnlich wie mit essigs. Salzen. — Aus einem Säuregemisch, welches neben Ameisensäure auch Essigsäure und andere flüchtige Säuren CnH_2nO_2 enthält, lässt sich die Ameisensäure, in Folge der Zersetzbarkeit ihres Silber- oder Quecksilbersalzes durch Erwärmen mit überschüssigem Silber- oder Quecksilberoxyd vollständig entfernen. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure, wie auch ihre Salze, ohne Schwärzung, in Kohlenoxyd und Wasser *); mit verd. Schwefelsäure destillirt geht Ameisensäure über, die auf diese Weise aus einem Gemenge mit nicht flüchtigen Körpern abgeschieden werden kann.

e. *Essigsäure*, $C_2H_3O . OH$. — Farblose, durchdringend sauer riechende, schon unter $+ 17^0$ erstarrende,

*) $CH_2O_2 = CO + H_2O$.

bei 119⁰ siedende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit. Die Salze sind fast sämmtlich in Wasser leicht löslich; das durch Digestion von freier Essigsäure mit Bleioxyd entstehende bas. essigs. Blei reagirt alkalisch. *Eisenchlorid* bewirkt in der neutralen Lösung eines essigs. Salzes eine tief dunkelrothe Färbung von essigs. Eisenoxyd; in der Siedhitze entfärbt sich diese Lösung, indem alles Eisen als Hydroxyd oder basisches Salz ausgefällt wird*); auf Zusatz von Salzsäure verwandelt sich die rothe Färbung in die gelbe des Eisenchlorids. *Salpeters. Silber* fällt aus einem löslichen essigs. Salz krystallinisches, in kaltem Wasser schwerlösliches essigs. Silber, $C_2H_3O_2Ag$, aus heissem Wasser unzersetzt krystallisirbar. *Salpeters. Quecksilberoxydul* scheidet krystallinisches essigs. Quecksilberoxydul, $(C_2H_3O_2)_2Hg_2$, ab, löslich in überschüssigem essigs. Salz und beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser theilweise sich zersetzend. — Conc. Schwefelsäure scheidet aus essigs. Salzen Essigsäure ab, erkennbar an dem stechenden Geruch; eine Mischung von conc. Schwefelsäure und Alkohol entwickelt beim Erwärmen mit Essigsäure oder einem essigs. Salz charakteristisch riechenden Essigäther**). — Erhitzt man ein essigs. Alkali für sich zum Glühen, so entwickelt sich mit bläulicher Flamme brennendes Aceton unter Rücklassung von


*) $Fe_2Cl_6 + 6C_2H_3O_2Na = (C_2H_3O_2)_6Fe_2 + 6NaCl$. — $(C_2H_3O_2)_6Fe_2 + 6H_2O = Fe(OH)_6 + 6C_2H_4O_2$.


**) $C_2H_3O . OM + SO_4H_2 + C_2H_5 . OH = SO_4MH + C_2H_3O . O . C_2H_5 + H_2O$.

kohlens. Salz*); beim Erhitzen mit etwas arseniger Säure tritt der furchtbare Geruch des Alkarsins auf (vgl. S. 131). Die der Essigsäure verwandten Säuren, wie Propionsäure oder Buttersäure, liefern beim Erhitzen ihrer Alkalisalze mit arseniger Säure dem Alkarsin analoge übelriechende Verbindungen. — Zur Nachweisung der Essigsäure in Gemengen mit nicht flüchtigen Verbindungen scheidet man die Säure durch Destillation mit verd. Schwefelsäure ab; sehr verd. Lösungen werden, wenn sie sauer sind, zuvor mit kohlens. Natron neutralisirt und durch Verdampfen concentrirt. Zur Trennung der Essigsäure von der Buttersäure oder Valeriansäure neutralisirt man die wässrige Auflösung der freien Säuren *theilweise* (je nach der vermutheten Menge der einen oder anderen Säure zu $^1/_{10}$, $^1/_5$, $^1/_3$ oder $^1/_2$) mit Kali und unterwirft den neutralisirten Theil sammt dem Rest des Säuregemenges der Destillation, wo stets die Essigsäure (als saures essigs. Salz) ganz oder theilweise im Rückstand bleibt, während Buttersäure und Baldriansäure unvollständig oder vollständig übergehen. Aus einem in gleicher Weise behandelten Gemenge von Buttersäure und Baldriansäure geht die flüchtigere Buttersäure vorzugsweise über, während Baldriansäure ganz oder theilweise zurückbleibt.

f. *Oxalsäure*, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. — Farblose, mit stark saurer Reaction leicht in Wasser und Weingeist lösliche Prismen, die bei 100° 2 Mol. Wasser ver-

*) $2(C_2H_3O \,.\, OM) = CO_3M_2 + C_3H_6O$.

lieren und bei stärkerem Erhitzen theils unzersetzt sublimiren, theils in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser zerfallen. Die oxals. Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Salze sind darin unlöslich oder schwerlöslich, aber löslich in Mineralsäuren. — *Kalkwasser* und lösliche *Kalksalze* (selbst schwefels. Kalk) fällen aus wässriger Oxalsäure oder einem oxals. Alkali auch bei grosser Verdünnung weissen oxals. Kalk, $C_2O_4Ca + H_2O$ (bei langsamer Abscheidung auch $3H_2O$), unlöslich in Wasser, Ammoniak, Ammoniaksalzen und Essigsäure, kaum in Oxalsäure, leicht in Salzsäure oder Salpetersäure löslich; verwandelt sich beim Kochen mit kohlens. Natron in kohlens. Kalk und lösliches oxals. Natron, beim Digeriren mit Kupferchlorid in unlösliches oxals. Kupfer und hinterlässt bei schwachem Glühen ohne Schwärzung kohlens. Kalk, bei heftigem Glühen Aetzkalk. *Chlorbaryum* erzeugt in der Lösung eines oxals. Alkalis eine weisse Fällung von oxals. Baryt, $C_2O_4Ba + H_2O$, nur wenig in Wasser, etwas mehr in Essigsäure oder Oxalsäure löslich. *Essigs. Blei* fällt weisses, in Wasser unlösliches oxals. Blei, C_2O_4Pb; *salpeters. Silber* weisses, kaum in Wasser und nur schwer in verd. Salpetersäure lösliches, beim Erhitzen verzischendes oxals. Silber, $C_2O_4Ag_2$. — Erwärmt man Oxalsäure oder ein oxals. Salz mit conc. Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne Schwärzung*); mit Braunstein und verd. Schwefelsäure entwickelt


*) $C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$.

sich nur Kohlensäure, dasselbe tritt ein, wenn eine Lösung von übermangans. Kali in eine verd. Mischung von Schwefelsäure und Oxalsäure getropft wird (vgl. S. 65, 66 und IV. Abth. bei Braunsteinprobe).

g. *Weinsäure*, $C_4H_6O_6$. — Farblose, luftbeständige, mit stark saurer Reaction leicht in Wasser und auch in Weingeist lösliche Krystalle. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Die weins. Alkalien sowie mehrere Doppelsalze sind löslich in Wasser, die übrigen weins. Salze sind meist schwer löslich, aber löslich in Mineralsäuren. In der wässrigen Lösung der Weinsäure erzeugen Kalisalze (Chlorkalium, salpeters. Kali oder zweckmässiger essigs. Kali) einen krystallinischen Niederschlag von saurem weins. Kali (Weinstein), $C_4H_5KO_6$, löslich in etwa 240 Th. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren (vgl. S. 2); Umschütteln befördert die Abscheidung des Niederschlags. *Kalkwasser* fällt aus wässriger Weinsäure oder einem löslichen weins. Salz, *Chlorcalcium* nur aus einem neutralen weins. Alkali weissen, krystallinisch werdenden weins. Kalk, $C_4H_4CaO_6 + 4H_2O$, kaum in Wasser, aber in Salmiak, Essigsäure und kalter Kalilauge löslich; die Lösung in Kalilauge trübt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von gallertartigem weins. Kalk, der sich beim Erkalten wieder löst; erwärmt man den weins. Kalk mit etwas Ammoniak und salpeters. Silber, so scheidet sich metallisch glänzendes oder pulveriges Silber ab. *Essigs. Blei* fällt weisses *weins. Blei*, $C_4H_4PbO_6$; *salpeters. Silber* weisses weins. Silber, $C_4H_4Ag_2O_6$, beide in Salpeter-

säure und Ammoniak löslich. — Weinsäure und weins. Salze verbreiten beim Erhitzen bis zur Zersetzung einen charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker; beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entwickelt sich unter Schwärzung ein aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und schwefliger Säure bestehendes Gasgemenge. Die Gegenwart von Weinsäure verhindert durch Bildung löslicher Doppelsalze die Fällung von Eisenoxyd, Thonerde, Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien.

Die *Traubensäure*, $C_4H_6O_6 + H_2O$, verhält sich gegen Reagentien fast genau wie die Weinsäure. Ihre wässrige Lösung ist aber optisch unwirksam und erzeugt mit Kalkwasser, sowie auch mit Chlorcalcium und Gypslösung eine Fällung von traubens. Kalk, der in Essigsäure und Salmiak unlöslich ist und aus der Lösung in Salzsäure durch Ammoniak wieder gefällt wird.

h. *Citronensäure*, $C_6H_8O_7 + H_2O$. — Farblose, mit saurer Reaction leicht in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung der Säure wird durch *Chlorcalcium* nur beim Sättigen mit Kali als citronens. Kalk, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, gefällt; der Niederschlag löst sich nicht in Kalilauge, aber leicht in Salmiak und wird aus dieser Lösung durch Kochen wieder gefällt. Vermischt man die wässrige Lösung der Citronensäure mit überschüssigem *Kalkwasser* oder mit *Chlorcalcium* und *Ammoniak*, so scheidet sich ebenfalls erst beim Erhitzen zum Sieden citronens. Kalk ab. *Essigs. Blei* fällt weisses, in Ammoniak

lösliches citronens. Blei, $(C_6H_5O_7)_2Pb_3$; *salpeters. Silber* aus citronens. Alkali weisses flockiges citronens. Silber, $C_6H_5O_7Ag_3$. — Die Citronensäure verhindert, analog wie die Weinsäure, die Fällung des Eisenoxyds und der Thonerde durch Alkalien. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entwickelt die Citronensäure anfangs Kohlenoxyd und Kohlensäure und dann, unter Schwärzung, auch schweflige Säure.

12. **Sauerstoff**, O = 16. — Im freien Zustande neben Stickstoff, wenig Kohlensäure, Wasser und Ammoniak in der Atmosphäre; gebunden an Wasserstoff im Wasser und neben andern Elementen in den meisten chemischen Verbindungen enthalten. — Farb- und geruchloses, nicht condensirbares, nur wenig in Wasser lösliches Gas. Nicht für sich verbrennlich, aber die Verbrennung anderer Körper, und zwar intensiver als die Luft, unterhaltend. Leicht daran erkenntlich, dass in dem Gas ein glimmender Spahn sich entzündet und mit lebhafter Feuererscheinung fortbrennt und dass beim Vermischen mit Stickoxyd gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure und salpetriger Säure entstehen. Verpufft mit 2 Vol. Wasserstoff gemengt, ohne Gasrückstand, zu Wasser; wird leicht und vollständig absorbirt schon bei gew. Temp. durch eine, an einem Eisendraht in die Eudiometerröhre eingeführte Phosphorkugel; ferner beim Ueberleiten über glühende Kupferspähne, bei der Berührung mit metallischem, mit verd. Schwefelsäure befeuchtetem Kupfer, beim Schütteln mit feinzertheiltem; befeuchtetem Blei, frisch gefälltem Eisenoxydul oder einer Lösung von Pyrogallussäure

in Kalilauge. — Das in kleiner Menge durch die Wirkung electrischer Funken auf reinen Sauerstoff, bei der Electrolyse des Wassers, sowie bei vielen Oxydationsprozessen entstehende, nicht athembare *Ozon*, O_3, unterscheidet sich vom gewöhnlichen Sauerstoff durch seinen eigenthümlichen starken Geruch sowie durch seine energischere oxydirende Wirkung. Es entfärbt Indigo, färbt frisch bereitete Guajaktinctur tief blau, bräunt mit Mangan- oder Thalliumoxydulsalz getränktes Papier, scheidet aus Jodkalium (unter gleichzeitiger Bildung von Jodsäure und Kaliumsuperoxyd) Jod ab (bläut also jodkaliumhaltigen Stärkekleister), verwandelt Quecksilber in Oxyd, Silber in schwarzes Superoxyd, Blei in braunes Bleisuperoxyd, Schwefelblei in weisses schwefels. Blei. Beim Erhitzen auf etwa 300° verwandelt es sich in gewöhnlichen Sauerstoff.

13. **Wasserstoff**, H = 1. — Wesentlicher Bestandtheil des Wassers, vieler unorganischer und fast aller organischer Verbindungen. — Farb- und geruchloses, nicht condensirbares Gas, 16mal leichter als Sauerstoff und 14,5mal leichter als Luft. Leicht entzündlich und an der Luft mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser verbrennend. Verpufft mit dem gleichen Vol. Chlor gemengt im Sonnenlicht oder durch den electrischen Funken zu in Wasser völlig löslichem Salzsäuregas und verschwindet, mit $^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemengt, unter Wasserbildung in Berührung mit Platinschwamm, der mit etwas Thon gemengt in Kugelform in das durch Quecksilber abgesperrte Gasgemenge ge-

bracht wird. Beim Leiten von Wasserstoff oder eines wasserstoffhaltigen Gases über glühendes Kupferoxyd entsteht, neben reducirtem Kupfer, ebenfalls Wasser und ebenso wird der ganze Wasserstoffgehalt einer organischen Verbindung beim Glühen mit einem Ueberschuss von Kupferoxyd in Wasser übergeführt, das zur Bestimmung seines Gewichts in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr aufgefangen wird. Der Kohlenstoff der Verbindung verbrennt hierbei zu Kohlensäure (vgl. S. 232).

Das *Wasser*, H_2O, ist im reinen Zustande farb-, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und ohne allen Rückstand auf blankem Platinblech flüchtig. Zur *Nachweisung* des Wassers in festen nicht flüchtigen Substanzen, in Mineralien und Salzen erhitzt man dieselben in einer trockenen, am einen Ende geschlossenen und schief gehaltenen Glasröhre zum gelinden Glühen, wo sich der geringste Wassergehalt im kälteren Theil der Röhre in der Form eines Hauchs oder von Tropfen zu erkennen gibt. Organische Verbindungen dürfen hierbei nicht so stark erhitzt werden, dass sie eine völlige Zersetzung erleiden. Die *Bestimmung* des Wassers geschieht bei solchen Verbindungen, welche nicht flüchtig sind und in höherer Temperatur keine weitere Veränderung erleiden, einfach durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, der je nach der Natur der Verbindung, durch Trocknen in niedriger oder höherer Temperatur oder auch durch Glühen stattfindet. Bei solchen Verbindungen, die hierbei eine Zersetzung erleiden, wird das Wasser in

einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen, wenn nicht die Zersetzungsproducte (wie z. B. Ammoniak) ebenfalls von Chlorcalcium absorbirt werden. Bei organischen Verbindungen fällt die Wasserbestimmung häufig mit der des Wasserstoffs in eine Operation zusammen.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, wie es in verd. wässriger Lösung als Reagens angewendet wird (vgl. S. 46), lässt sich, selbst in sehr kleiner Menge, daran erkennen, dass es mit einer verd. Lösung von chroms. Kali eine tiefblau gefärbte Verbindung erzeugt, die beim Schütteln mit Aether von diesem mit gleicher Farbe aufgenommen wird. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangans. Kali wird durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoff entfärbt und jodkaliumhaltiger Stärkekleister wird durch dasselbe erst nach dem Zusatz eines Tropfens einer verd. Eisenvitriollösung gebläut.

Dritte Abtheilung.

Gang der qualitativen chemischen Analyse.

Der Zweck der chemischen Analyse ist die Ermittelung der Zusammensetzung irgend eines Körpers. Die qualitative chemische Analyse lehrt, wie man die Bestandtheile eines Körpers ihrer Qualität nach erkennt und wie man dieselben von einander scheidet; die quantitative Analyse stellt die Verfahrungsweisen fest, nach welchen man die Gewichts- oder Volum-Verhältnisse der Bestandtheile eines Körpers bestimmt. Ehe man sich damit beschäftigt, die Bestandtheile einer Verbindung dem Gewicht nach zu bestimmen, muss man wissen, welche Bestandtheile überhaupt vorhanden sind; es ist unmöglich, das Verfahren zur quantitativen Analyse festzustellen, bevor man weiss, welche Elemente in dem zu untersuchenden Körper vorhanden sind. Die qualitative Analyse muss der quantitativen demnach stets vorangehen.

Die Ausführung einer qualitativen Analyse besteht im Allgemeinen darin, dass man den zu untersuchenden Körper in Berührung bringt mit anderen Körpern von bekannten Eigenschaften, welche man *Reagentien*

nennt. Man sucht damit *Reactionen*, deutlich wahrnehmbare Erscheinungen, Veränderungen des Zustands, der Form oder der Farbe, welche in der Regel auf chemischen Verbindungen oder Zersetzungen beruhen, hervorzubringen. Die als Reagentien angewendeten Körper sind Säuren, Basen, Salze oder auch einfache Stoffe.

Mittelst der Reagentien stellt der Chemiker Fragen an einen Körper, ob er als Bestandtheile die oder jene Gruppe unter sich ähnlicher Elemente oder ob derselbe nur dieses oder jenes Glied dieser Gruppen enthält. Die eintretende Reaction oder ihr Ausbleiben ist die Antwort hierauf. Ist die Frage richtig gestellt, d. h. sind die Bedingungen, unter welchen die bei dem angewendeten Reagens erwartete Reaction eintreten kann, sorgfältig erfüllt, so ist die Antwort stets eine entscheidende; sie führt dagegen irre oder lässt Zweifel, wenn der Fragesteller keine oder nur ungenügende Rücksicht nimmt auf die genannten Bedingungen, d. h. auf die Eigenschaften, das chemische Verhalten der durch das Reagens neu zu erzeugenden oder auch nur aus ihrer Verbindung abzuscheidenden Körper, welche die erwartete Reaction hervorbringen können. Sehr häufig werden die Reagentien in flüssigem, aufgelöstem Zustande mit dem ebenfalls in Lösung befindlichen zu analysirenden Körper in Berührung gebracht; es ist dies die Untersuchung auf *nassem Wege*. Oder man nimmt die Analyse auf *trocknem Wege* vor; man erhitzt die zu untersuchende Substanz entweder für sich oder in Berüh-

rung mit den hierzu geeigneten Reagentien vor dem Löthrohr oder in der nicht leuchtenden Gasflamme, indem man Erscheinungen der Flammenfärbung, der Oxydation, Reduction oder auch der doppelten Zersetzung hervorzurufen sucht, ähnlich wie bei dem Verfahren mit den gelösten Substanzen. Zu diesen Untersuchungen ist die Kenntniss der Anwendung des Löthrohrs und der Function der verschiedenen Theile der Gasflamme erforderlich.

Manche Reagentien zeigen gegen eine begrenzte Anzahl, gegen eine Gruppe von Elementen oder deren Verbindungen ein gleiches oder ähnliches Verhalten; man kann sie aus diesem Grunde zur Erkennung und Scheidung der Körper nach Gruppen gebrauchen. Sie heissen *allgemeine Reagentien* oder *allgemeine Scheidungsmittel.* Andere dienen zur sicheren Erkennung der einzelnen Glieder der Gruppen; die Anwendung und Auswahl der letzteren beruht auf der Kenntniss des charakteristisch-speciellen Verhaltens jedes einzelnen Elements oder jeder einzelnen seiner Verbindungen. Sie heissen deshalb *charakteristische* oder *specielle Reagentien.* Ihre Zahl ist weit grösser als die der allgemeinen Reagentien, ihre Natur fast so mannigfaltig und wechselnd als die des zu prüfenden Körpers, ihre Empfindlichkeit ist abhängig von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit, der Farbenintensität und anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der durch sie hervorgerufenen neuen Verbindungen. Ihre Anwendung ist häufig wechselseitig, d. h. der Körper, welchen man an seinem charakteristischen Verhalten

zu einem bestimmten andern erkennt, kann in der Regel umgekehrt und gestützt auf dasselbe Verhalten zu einem charakteristischen Reagens für die Elemente oder deren Verbindungsformen werden, welche in diesem letzteren enthalten sind. So ist Jod ein charakteristisches Reagens auf Stärkemehl und Stärkemehl umgekehrt ein solches auf Jod u. s. w.

Der Analytiker hat nicht nur festzustellen, dass in einer Verbindung diese oder jene Körper vorhanden sind, er hat auch nachzuweisen, dass keine anderen als die wirklich gefundenen zugegen sind. Schon hieraus ist ersichtlich, dass man den zu untersuchenden Körper nicht aufs Gerathewohl mit einem beliebigen Reagens zusammenbringen darf. Es muss eine gewisse Ordnung, eine Reihenfolge, ein methodischer Gang in der Anwendung der Reagentien befolgt werden, der für alle unorganischen Substanzen derselbe ist, welches auch ihre Bestandtheile seien. Dieser systematische Weg, der nur von Geübteren verlassen und abgekürzt werden kann, führt — wie aus Tafel VI am besten ersichtlich — durch Anwendung der allgemeinen Scheidungsmittel, durch Theilung zu immer kleineren sich chemisch ähnlich verhaltenden Gruppen von Körpern und zuletzt zu jedem einzelnen Glied einer jeden Gruppe, welches durch Anwendung der speciellen Reagentien erkannt wird. Will man nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines bestimmten Körpers feststellen, handelt es sich also nicht um die genaue oder vollständige Analyse, so lässt

sich in vielen Fällen das charakteristische Reagens vor dem allgemeinen in Anwendung bringen.

I. *Voruntersuchung fester Körper und Ueberführung derselben in den flüssigen (gelösten) Zustand.*

Der Analytiker hat sich, bei der qualitativen Untersuchung eines festen Körpers vor allem Anderen, durch genaue Beachtung der physikalischen Eigenschaften desselben Aufschlüsse über seine Natur im Allgemeinen zu verschaffen. Diese Aufschlüsse erhält man durch die der eigentlichen qualitativen Analyse auf nassem Wege nothwendig vorangehende *Prüfung auf trocknem Wege*, welche neben der gleichzeitigen Beachtung der physikalischen Beschaffenheit (Form, Farbe, Glanz, Härte, spec. Gewicht u. s. w.) *das Verhalten des Körpers in höherer Temperatur* für sich, bei Luftzutritt, in der Flamme oder bei Gegenwart anderer, meist Zersetzung oder auch einfache Lösung bedingender chemischer Verbindungen einschliesst.

Diese Vorprüfung geschieht nach den dieser Anleitung beigegebenen Tafeln (Schema I bis IV); durch sie wird die chemische Natur des zu untersuchenden Körpers im Allgemeinen festgestellt und namentlich die Qualität der vorhandenen Metalle oder Metalloxyde, so wie auch einiger Metalloide ermittelt; Schema XI dient ausschliesslich zur *Vorprüfung auf Säuren*, und zwar vorzugsweise auf *flüchtige* oder

solche *Säuren*, welche beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure flüchtige Zersetzungsproducte liefern. Die Handhabung dieser schematischen Uebersichten bedarf keines erläuternden Commentars; sie ist selbstverständlich und fortgesetzte practische Uebung gibt den aus den Versuchen hervorgehenden Schlüssen die nöthige Sicherheit. Nachdem man sich durch die Vorprüfung auf trocknem Wege vergewissert hat, welcher Klasse von Verbindungen der zu untersuchende Körper angehört, sucht man ihn in die zur qualitativen Analyse auf nassem Wege allein geeignete Form, nämlich in den flüssigen (gelösten) Zustand überzuführen. Dieser Operation muss in sehr vielen Fällen die Vorbereitung des Körpers in den Zustand vorangehen, in welchem er zur Auflösung am geeignetsten ist; er muss, wenn es seine Beschaffenheit überhaupt erlaubt, *feingepulvert*, bisweilen auch *geschlämmt* werden. Dies ist namentlich unerlässlich bei Mineralien, besonders den Silicaten, sowie bei allen anderen schwer löslichen, unlöslichen oder schwer zersetzbaren Verbindungen.

Man versucht vorerst, ob sich der Körper in *Wasser vollständig*, *theilweise* oder *gar nicht* auflöst; bei theilweiser Löslichkeit hinterlässt die vom ungelösten Antheil abfiltrirte und auf blankem Platinblech verdampfte Flüssigkeit einen deutlich sichtbaren Rückstand, bei völliger Unlöslichkeit findet dies nicht statt. Man prüft die wässrige Lösung ausserdem, ob sie gegen Reactionspapiere sich *neutral*, *sauer* oder *alkalisch* verhält. Löst sich ein Körper nur theilweise

in Wasser, so hat man alsdann die Bestandtheile des aufgelösten und unaufgelösten Theils für sich auszumitteln. Löst er sich nicht in Wasser, so versucht man die Wirkung von *verdünnter* und *concentrirter Salzsäure*, indem man hierbei auf die Entwickelung von Gasarten achtet; *kohlens. Verbindungen* entwickeln kohlens. Gas unter Aufbrausen, Superoxyde oder *chroms. Salze* Chlorgas, *Cyanmetalle* Blausäure, viele *Schwefelmetalle* Schwefelwasserstoff, *schwefligs.* und *unterschwefligs. Salze* schwefligs. Gas, letztere unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel; mehrere *regulinische Metalle* (Zink, Eisen, Zinn u. s. w.) entwickeln mit Salzsäure Wasserstoffgas; bei Arsengehalt, Arsenwasserstoff; bei Antimongehalt, Antimonwasserstoff; die Salzsäure löst den Körper entweder vollkommen auf oder sie hinterlässt einen Rückstand; im letzteren Fall hat man in der Regel schon die vollständige Scheidung von einem oder mehreren Bestandtheilen bewirkt, und aus diesem Grunde muss der unauflösliche Rückstand von der Flüssigkeit getrennt und für sich untersucht werden; man muss suchen, ihn durch weitere Behandlung (Schema V) auflöslich zu machen. Ist der Körper in Salzsäure unlöslich (oder hinterlässt er einen darin unlöslichen Rückstand), so hat man sein Verhalten gegen Salpetersäure oder Königswasser zu prüfen. Viele Schwefelmetalle hinterlassen bei Behandlung mit Salpetersäure *Schwefel*, der bei hinreichend fortgesetzter Einwirkung als gelbe Tropfen darin herumschwimmt oder ganz verschwindet; man findet dann stets neugebildete

Schwefelsäure, wenn das erzeugte Metalloxyd damit keine in der Säure unlösliche Verbindung eingeht. So hinterlässt *Schwefelblei* (Bleiglanz) bei der Behandlung mit Salpetersäure schwefels. Blei, *Schwefelzinn* oder *Schwefelantimon* verwandeln sich in *weisse Oxyde*, *Schwefelquecksilber* wird von Salpetersäure gar nicht angegriffen, von Königswasser aber sehr leicht aufgelöst.

Die regulinischen Metalle lösen sich fast sämmtlich in Salpetersäure; wird ein regulinisches Metall von Salpetersäure gar nicht angegriffen, so enthält es *Gold*, *Platin*, *Iridium* oder die in dem Platinerz enthaltenen selteneren Metalle. *Gold* und *Platin* werden von Königswasser, *Palladium* auch von Salpetersäure aufgelöst, *Zinn* und *Antimon* verwandeln sich bei der Behandlung mit Salpetersäure in weisse Oxyde (unlöslich im Ueberschuss der Säure), von Königswasser (oder Salzsäure und chlors. Kali) werden sie leicht aufgelöst, wenn ein Ueberschuss an Salpetersäure vermieden wird.

Ist der Körper in keiner der erwähnten Säuren, auch bei längerer Digestion in mässiger Wärme, löslich oder durch dieselben zersetzbar, so gehört derselbe den auf Schema V bezeichneten Substanzen an. Die Behandlung derselben zur Ueberführung in den löslichen Zustand (Aufschliessung) geschieht nach demselben Schema, nachdem durch die Vorprüfung auf trocknem Wege (nach Schema I bis IV) die allgemeine chemische Natur des unlöslichen Körpers festgestellt ist.

II. *Qualitative Untersuchung in Lösung befindlicher Körper.*

Bei der qualitativen Untersuchung von *Flüssigkeiten* (von Lösungen, die man nicht selbst dargestellt hat) hat man vor Allem zu prüfen:

1. durch Verdampfen *eines Theiles* derselben auf dem Platinblech oder im Porzellanschälchen, ob sie *flüchtige* oder *nicht flüchtige* Bestandtheile enthalten; im letzteren Fall hat man mit dem fixen Rückstand die zur Voruntersuchung fester Körper erforderlichen Versuche (Schema I bis IV) anzustellen, mit Ausschluss derjenigen natürlich, welche die Auflösung bezwecken.

2. Ob sie gegen Reactionspapiere sich *neutral*, *sauer* oder *alkalisch* verhalten.

Die Anstellung dieser Versuche darf nie unterlassen werden, da man, bei sorgfältigem Verfahren, aus dem Resultat sogleich auf die Gegenwart oder Abwesenheit ganzer Körpergruppen schliessen kann. So versteht es sich von selbst, dass man in einer Flüssigkeit, die bei *vorsichtigem* (also nicht unter stürmischem Kochen bewirkten) Verdampfen keinen Rückstand lässt, nicht auf feuerbeständige Körper zu suchen hat; eine *neutrale* Flüssigkeit wird in der Regel nur Salze der Alkalien oder alkalischen Erden enthalten, da die Salze fast aller übrigen Metalloxyde eine *saure* Reaction zeigen. Ein Gehalt von freiem Alkali schliesst (namentlich bei Abwesenheit nicht flüchtiger organischer Verbindungen)

alle in alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen Oxyde aus; rührt die alkalische Reaction von einem kohlens. Alkali her, so ist damit auch die Anwesenheit der alkalischen Erden eine Unmöglichkeit. (Ausnahmen von dieser Regel machen Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w., bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Stoffe, sodann die in Cyankalium und in alkalischen Schwefelmetallen löslichen Oxyde, Cyanmetalle, Schwefelmetalle u. s. w.) — So ergibt sich auch aus dem Vorhandensein gewisser Metalle die Abwesenheit gewisser Säuren und umgekehrt; in einem regulinischen, vollkommen in Salzsäure löslichen Metall sucht man nicht auf Silber, in einem in Salpetersäure löslichen nicht auf Gold, Zinn oder Antimon u. s. w.

Von der auf die eine oder die andere Art erhaltenen Lösung eines festen Körpers bestimmt man nun einen Theil zur Aufsuchung der *Metalle*, einen andern zur Aufsuchung der Säuren.

A. Aufsuchung der Metalle.

Als Hauptwegweiser zur Aufsuchung der Metalle dient Schema VI, welches das Verhalten derselben gegen allgemeine Scheidungsmittel in übersichtlicher Form darstellt. Der nach dieser Uebersicht einzuhaltende Gang ist, bei einigem Nachdenken, von selbst verständlich. Folgende Regeln sind indessen, bei der qualitativen Analyse zusammengesetzter Verbindungen, als unerlässlich ins Auge zu fassen:

1. *Die Fällung durch ein jedes der in Anwendung kommenden allgemeinen Scheidungsmittel muss vollständig geschehen.* — Man setzt also von dem Fällungsmittel nach und nach so lange zu, als dadurch ein neuer Niederschlag hervorgebracht wird. Bei Schwefelwasserstoff erkennt man die vollständige Fällung noch ausserdem daran, dass die Flüssigkeit, *auch nach dem Umschütteln*, stark darnach riecht. Gelindes Erwärmen befördert in fast allen Fällen die Abscheidung der entstehenden unlöslichen Verbindung. Mehrere Metalloxyde (Arsensäure, Molybdänsäure, die Oxyde von Platin, Iridium, Rhodium) werden nur langsam (die Arsensäure weit rascher beim Erhitzen auf 60—70°), oft erst nach 12—24 stündigem Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff übersättigten Flüssigkeit ausgefällt.

2. *Die Niederschläge, welche die einzelnen Gruppen bezeichnen, müssen durch Auswaschen mit Wasser von den noch in Lösung befindlichen Gliedern der nachfolgenden Gruppen befreit werden.* — Dieses Auswaschen geschieht, je nach den Umständen, auf einem Filtrum oder auch im Proberöhrchen, durch wiederholtes Absetzenlassen des Niederschlags und Abgiessen der klaren Flüssigkeit*). Bei Anwesenheit

*) Um zu erfahren, ob nach Ausfällung einer Gruppe noch Glieder einer anderen, folgenden vorhanden sind, verdampft man zweckmässig eine nicht zu kleine Menge des Filtrats auf dem Platinblech; bleibt, nach dem Glühen, kein deutlich sichtbarer Rückstand, so hat man auf fixe Bestandtheile überhaupt keine weitere Rücksicht zu nehmen.

von leicht oxydirbaren, in verd. Säuren unlöslichen Schwefelmetallen setzt man dem Waschwasser etwas Schwefelwasserstoffwasser, bei Schwefeleisen, Schwefelmangan einige Tropfen Schwefelammonium zu, wodurch die Oxydation bei verzögertem Auswaschen verhindert wird.

Versäumt man das Einhalten dieser beiden Bedingungen (vollständige Fällung und Auswaschen der Niederschläge), so gehen, wie leicht einzusehen, die Glieder der verschiedenen Gruppen theilweise in einander über; man erhält in dem weitern Verfolg der Analyse Reactionen, auf welche in dem Schema der einzelnen Gruppen nicht Rücksicht genommen ist und die sich der Ungeübte nicht erklären kann.

3. *Die Mineralsäure, deren man sich zum Ansäuern der ursprünglichen Flüssigkeit* (im Falle sie nämlich nicht schon selbst hinreichend sauer ist) *bedient, ist Salzsäure oder auch Salpetersäure,* beide in verd. Zustande, oder concentrirt, doch nicht in so grosser Menge, dass dadurch die Bildung unlöslicher Schwefelmetalle verhindert werden könnte. Man wählt gewöhnlich die erstere und hat dabei die im Schema VI angedeuteten möglichen Erscheinungen (Ausfällung von Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei u. s. w.) zu berücksichtigen.

4. Wenn im Verfolg des systematischen Gangs der qualitativen Analyse eins oder mehrere Glieder der verschiedenen Gruppen als Bestandtheile eines Körpers durch die im Schema angedeuteten Scheidungsmittel erkannt und nachgewiesen sind, so hat der Analytiker, und namentlich der Anfänger, mit der

ursprünglichen Substanz oder auch mit den einzelnen getrennten Bestandtheilen eine Reihe bestätigender Versuche vorzunehmen, die zur Controle des schon erhaltenen Resultats dienen. Diese controlirenden Versuche dürfen von dem Anfänger schon desshalb nie unterlassen werden, da es ja ein Hauptzweck der analytischen Uebungen ist, nicht sowohl den so einfachen Gang der Analyse kennen zu lernen, sondern auch mit dem Verhalten der Körper in seinem ganzen Umfange vertraut zu werden. Nur durch Befolgung dieser wichtigen Regel wird der weniger Geübte vor Irrthümern und Täuschungen bewahrt; denn diese entspringen stets aus einer Nichtkenntniss des Verhaltens der Körper oder einer Nichtbeachtung der Bedingungen, auf deren Einhalten der Erfolg eines Versuchs, das Eintreten einer Erscheinung beruht, die wir als Beweis der Gegenwart eines Körpers betrachten. In der ersten und zweiten Abtheilung dieser Anleitung ist das Verhalten aller Elemente und ihrer wichtigeren Verbindungen zu diesem Zweck so umfassend abgehandelt, dass man dort stets die Anhaltepunkte zu den bestätigenden Versuchen finden wird.

Die weitere Unterscheidung und Trennung der Metalle geschieht nach Schema VII bis X; für Niederschläge, welche in saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff entstehen, dient Schema VII, für solche durch *Schwefelammonium* Schema VIII, für solche durch *kohlens. Ammoniak* Schema IX, zur Unterscheidung und Trennung der *Magnesia* und *Alkalien* dient Schema X.

B. Aufsuchung der Säuren oder der sie vertretenden Körper.

Die qualitative Analyse der Säuren ist eben so einfach, als die der Metalle. Fast in allen Fällen wird man schon durch die Voruntersuchung nach Schema I und XI, sowie durch die Qualität der gefundenen Metalle darauf hingewiesen, auf welche Klasse von Säuren man vorzugsweise zu prüfen hat. Die Kenntniss des Verhaltens eines Salzes gegen Lösungsmittel, die Reaction der wässrigen Lösung gegen Pflanzenfarben ist zu dieser Beurtheilung vor Allem wichtig. Durch Glühen des Körpers für sich, sowie durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure (nach Schema XI) überzeugt man sich von der Gegenwart *organischer* sowie auch *flüchtiger unorganischer* Säuren. Wenn man Grund hat, die Gegenwart mehrerer Säuren oder ihrer Salze in der zu untersuchenden Substanz vorauszusetzen, so hat man bei der vorläufigen Prüfung die Fälle zu erwägen, die möglicherweise eine Täuschung veranlassen können; sofern nämlich durch Glühen für sich oder durch Behandeln mit Schwefelsäure Veränderungen vor sich gehen, oder andere Erscheinungen auftreten, als mit jeder der vorhandenen Säuren allein. So zersetzen sich Salze mit organischen Säuren, gemengt mit salpeters. oder chlors. Verbindungen, beim Glühen ohne Schwärzung, dagegen tritt meistens eine Verpuffung ein; bei hinreichender Menge der organischen Materie lässt sich alsdann, nach dem Glühen, kein *salpeters.* Salz mehr nachweisen, sondern

nur kohlens. Salz, wenn die Base ein Alkali oder eine alkalische Erde ist. Ein Gemenge eines salpeters. Salzes mit einem Chlormetall entwickelt beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure weder reine Salzsäure, noch Salpetersäure, sondern Chlor und rothe, salpetrige Dämpfe; in einem Gemenge eines schwefligs. Salzes mit einem salpeters. (chroms., chlors. u. s. w.) Salze verwandelt sich die schweflige Säure in Schwefelsäure; Schwefelmetalle scheiden meistens hierbei auch Schwefel ab.

Um die Gegenwart flüchtiger organischer Säuren, sofern sie im ungebundenen Zustand vorhanden sind, nicht zu übersehen, neutralisirt man die saure Auflösung mit kohlens. Natron, verdampft und glüht; die organische Säure wird sich nun unter Schwärzung zersetzen, während sie vorher unzersetzt sich verflüchtigen konnte.

Zur Nachweisung der wichtigeren Säuren auf nassem Wege, in den in Lösung befindlichen Substanzen, befolgt man den aus Schema XII und XIII sich ergebenden Gang. Die Anwendung der *allgemeinen* Scheidungsmittel für Säuren hat, in fast allen Fällen, nur den Zweck, die Gegenwart oder Abwesenheit der Glieder einer ganzen Gruppe von Säuren nachzuweisen; die Untersuchung auf die einzelnen, diesen Gruppen angehörenden Säuren erfordert noch die Anwendung der, im Schema angedeuteten, speciellen Erkennungsmittel.

Saure Auflösungen neutralisirt man, wenn die

Prüfung auf Säuren in neutraler Flüssigkeit vorgenommen werden soll, mit Ammoniak, alkalische mit Salpetersäure, oder in solchen Fällen auch mit Salzsäure, wo salpeters. Silber nicht als Fällungsmittel dient. War die zu prüfende Verbindung ursprünglich nicht in Wasser löslich, wohl aber ohne sichtbare Zersetzung in Säuren und ist die Base eine alkalische Erde oder Erde, so lässt sich die saure Lösung (wie bei den phosphors. oder oxals. alkalischen Erden) nicht im neutralen Zustand mit Chlorcalcium prüfen, da durch das Neutralisiren mit Ammoniak das ganze Salz ausgefällt wird. In solchen Fällen (auf welche man übrigens schon beim Aufsuchen der Metalloxyde, im Niederschlag durch Schwefelammonium, aufmerksam gemacht wird) nimmt man die Prüfung auf Säuren in essigs. Lösung vor (auf Oxalsäure mit Chlorcalcium, auf Phosphorsäure mit Eisenchlorid) oder man entfernt die Base vorher auf geeignete Weise (alkalische Erden mittelst Schwefelsäure, schwere Metalle mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium). Den in Wasser unlöslichen Salzen organischer Säuren entzieht man letztere durch Kochen mit kohlens. Natron und prüft das mit Salzsäure neutralisirte Filtrat. Hat man in einer Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff oder ein lösliches Schwefelmetall enthält, auf solche Säuren zu prüfen, welche in saurer Auflösung durch salpeters. Silber ausgefällt werden, aber nicht durch Eisenoxydsalze (wie Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure), so entfernt man den Schwefelgehalt durch

Zusatz von schwefels. Eisenoxyd und prüft das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat auf diese Säuren. In Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen werden zur Prüfung auf Säuren nach Schema V oder XII aufgeschlossen.

Vierte Abtheilung.

Beispiele zur Uebung in der quantitativen Analyse.

A. Gewichts-Analyse.

1. **Kupfervitriol**, $SO_4Cu.H_2O + 4H_2O$. — Man bestimmt darin das Kupfer, die Schwefelsäure und das Wasser. Zu jeder Bestimmung nimmt man von dem reinen und lufttrocknen Salz 1—2 Gramme.

a. *Kupfer*. — Man fällt die wässrige Lösung in der Siedhitze mit ätzendem Alkali, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat auf Platinblech keinen Rückstand mehr lässt, und glüht das getrocknete Kupferoxyd, CuO, nachdem man das Filter für sich auf dem Deckel des Tiegels eingeäschert hat*). Hat sich ein Theil des Kupferoxyds zu Metall reducirt, so befeuchtet man dasselbe mit einigen Tropfen Salpetersäure und erhitzt, bei aufgelegtem Deckel, noch einmal zum Glühen. Aus dem Gewicht des

---

*) Für die Filterasche bringt man stets das ihr entsprechende (und durch Einäschern einer Anzahl Filter von derselben Grösse zu ermittelnde) Gewicht (0,001 — 0,004 Grm.) in Abzug.

geglühten Kupferoxyds berechnet man das des Kupfers: CuO : Cu = 79,4 : 63,4. — Oder man löst das Salz in einer gewogenen Platinschale, bringt diese auf ein blankes Messingblech, das man mit dem negativen Pol eines grösseren Bunsen'schen Elements (oder einer Batterie von zwei kleineren) verbindet und lässt in die Lösung einen Platindraht eintauchen, in welchen der positive Pol der Batterie endet. Innerhalb einiger Stunden scheidet sich das Kupfer metallisch als hellrother dichter, fest am Platin haftender Ueberzug ab und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Man giesst dieselbe, nachdem man sich überzeugt hat, dass der Strom daraus nichts mehr fällt, in eine Porzellanschale ab, wäscht das Kupfer zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Aether, trocknet die Platinschale rasch im Vacuum und wiegt sie; aus ihrem Mehrgewicht ergibt sich die Menge des Kupfers. Bedingung für die vollständige Fällung ist die Abwesenheit oxydirender Substanzen, z. B. Salpetersäure, für die Fällung in dichter Schicht ein schwacher Strom.

b. *Schwefelsäure.* — Man fällt die mit etwas Salzsäure versetzte wässrige Lösung des Salzes mit Chlorbaryum vollkommen aus, kocht den Niederschlag einige Minuten in der sauren Flüssigkeit, lässt absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit klar auf das Filtrum; den Niederschlag rührt man mit heissem Wasser an und filtrirt ihn erst dann ab, wenn er sich wieder völlig abgesetzt hat. Der ausgewaschene schwefels. Baryt wird geglüht, indem man

das Filter für sich einäschert und dann gewogen. Aus seinem Gewicht berechnet sich die Menge des, auch im angewendeten Kupfervitriol enthaltenen Schwefelsäure-Restes SO_4 nach der Gleichung: SO Ba: $SO_4 = 233 : 96$.

c. *Wasser.* — Man trocknet das gepulverte Salz bei 100°, wobei es 4 Mol. Wasser verliert; durch gelindes Glühen des bei 100° getrockneten Salzes bestimmt man das fester gebundene fünfte Mol. Wasser.

2. **Eisenvitriol,** $SO_4Fe + 7H_2O$.

a. *Eisen.* — Man erwärmt die Auflösung von etwa 1—2 Grm. reinem, oxydfreiem Salz unter Zusatz von etwas Salzsäure und chlors. Kali (oder auch Salpetersäure) bis zur völligen Oxydation und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Das ausgewaschene Eisenoxyd wird geglüht, gewogen und auf Eisen berechnet: $Fe_2O_3 : Fe_2 = 160 : 112$.

b. *Schwefelsäure.* Ihre Bestimmung geschieht nach 1,b.

3. **Chlornatrium,** NaCl.

a. *Chlor.* — Man löst von reinem, verknistertem Kochsalz 0,3—0,5 Grm. in Wasser, säuert mit etwas Salpetersäure an und fällt das Chlor durch salpeters. Silber aus. Durch gelindes Erwärmen und starkes Bewegen wird die Flüssigkeit schnell klar. Das Chlorsilber wird entweder durch Decantiren in einem Porzellantiegel mit salpetersäurehaltigem warmen Wasser ausgewaschen und dann geschmolzen, oder es wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen getrocknet,

so viel wie möglich vom Filtrum abgelöst, sammt der Filterasche im Porzellantiegel mit einigen Tropfen Königswasser verdampft, dann geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen. Oder man filtrirt das Chlorsilber auf einem bei 110⁰ getrockneten und (in einer Röhre oder zwischen 2 Uhrgläsern) gewogenen Filtrum, wäscht aus und wägt, nachdem es bei derselben Temperatur wieder getrocknet wurde. Das Gewicht des im Chlorsilber und folglich auch im angewendeten Chlornatrium enthaltenen Chlors ergibt sich aus der Gleichung: AgCl : Cl = 143,5 : 35,5.

b. *Natrium.* — Man versetzt etwa 1 Grm. Salz in einem gewogenen Platintiegel allmälig mit einem (nicht zu grossen) Ueberschuss von conc. Schwefelsäure, setzt den Tiegel mittelst eines Platindreiecks in einen grösseren (als Luftbad dienenden) ein, erwärmt gelinde bis alle Salzsäure verjagt ist, hierauf stärker, aber ohne die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen und erst zuletzt, wenn der Rückstand fest geworden ist, zum Glühen, indem man ein Stückchen kohlens. Ammoniak in den Tiegel hält. Aus dem Gewicht des neutralen schwefels. Natrons berechnet man das Natrium: $SO_4Na_2 : Na_2 = 142 : 46$.

4. **Chlorammonium,** NH_4Cl.

a. *Chlor* wie in 3, a.

b. *Ammonium.* Etwa 1 Grm. des Salzes wird in wenig Wasser gelöst, mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand übergiesst man mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether,

sammelt den mit derselben Mischung auszuwaschenden Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum und bestimmt das Gewicht nach dem Trocknen bei 100°: $PtCl_4,2NH_4Cl$: $2NH_4$ = 446,4 : 36. Kleine Mengen des Niederschlags werden zweckmässiger, in das Filtrum eingeschlagen, durch sehr vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel zersetzt und zuletzt bei vollem Luftzutritt geglüht, wo reines Platin zurückbleibt: Pt : $2NH_4$ = 197,4 : 36.

5. **Kalkspath**, CO_3Ca.

a. *Kalk* oder *Calcium*. — Man löst etwa 1 Grm. des reinen Kalkspaths in Salzsäure, mit der Vorsicht, dass durch das Aufbrausen kein Verlust stattfindet, übersättigt mit Ammoniak und fällt den Kalk mit oxals. Ammoniak (oder oxals. Kali) aus; nach mehrstündigem Stehen in gelinder Wärme wird der Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gelinde geglüht, indem man das Filter auf dem Deckel des Tiegels für sich einäschert. Bei zu starkem Glühen verliert der kohlens. Kalk leicht etwas Kohlensäure; ist dies eingetreten, was man an der alkalischen Reaction desselben erkennt, so benetzt man ihn mit etwas kohlens. Ammoniak, trocknet ein und glüht nochmals gelinde. Das Gewicht des kohlens. Kalks muss dem des angewendeten reinen Kalkspaths gleich oder sehr nahe gleich sein; die Menge des Kalks oder Calciums berechnet sich nach: CO_3Ca : CaO = 100 : 56 oder CO_3Ca : Ca = 100 : 40. Einfacher ist es, den Niederschlag durch anhaltendes (10 Minuten langes) Glühen über dem Gebläse in

Aetzkalk zu verwandeln und denselben im bedeckten Tiegel zu wiegen : $CaO : Ca = 56 : 40$. — Oder man versetzt die nicht zu verdünnte salzsaure Lösung des Kalkspaths mit Schwefelsäure und dann mit dem mehrfachen Vol. Alkohol. Der gefällte und mit Alkohol ausgewaschene schwefels. Kalk wird nach dem Glühen gewogen: $SO_4Ca : CaO = 136 : 56$ oder $SO_4Ca : Ca = 136 : 40$.

b. *Kohlensäure.* — Man zersetzt etwa ein Grm. der Verbindung in einem zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure eingerichteten Apparat durch einen Ueberschuss von mässig conc. Salzsäure oder Salpetersäure unter gelindem Erwärmen und ermittelt (nach dem Erkalten) den Gewichtsverlust, nachdem man das im Apparat befindliche kohlens. Gas durch atmosphärische Luft ersetzt hat. — Oder man leitet die, durch schliessliches kurzes Kochen der Kalklösung vollständig ausgetriebene und durch einen anhaltenden Luftstrom aus dem Apparate zu verdrängende, gutgetrocknete Kohlensäure in einen gewogenen, Kalilauge oder gekörnten Natronkalk enthaltenden Absorptionsapparat und bestimmt dessen Gewichtszunahme.

6. **Schwefelsaure Magnesia,** $SO_4Mg.H_2O + 6H_2O$.

a. *Magnesia* oder *Magnesium.* Man löst das lufttrockne Salz in Wasser, versetzt mit Salmiak und Ammoniak und fällt mit phosphors. Natron (zweckmässiger mit phosphors. Natron-Ammoniak, $PO_4Na(NH_4)H$) die Magnesia aus. Nach mehrstündigem

Stehen in gelinder Wärme wird filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Th. Ammoniak, 3 Th. Wasser) ausgewaschen und der getrocknete und geglühte, aus pyrophosphors. Magnesia bestehende Niederschlag gewogen: $P_2O_7Mg_2$: 2MgO = 222 : 80 oder $P_2O_7Mg_2$: 2Mg = 222 : 48.

b. *Schwefelsäure.* Sie wird wie in 1, b bestimmt.

c. *Wasser.* Zur Bestimmung der 6 Mol. Krystallwasser wird das Salz bis zum Constantbleiben des Gewichtes im Luftbade auf 150^0 erhitzt, das siebente Wasser-Molekül wird durch Glühen ausgetrieben.

7. **Phosphorsaures Natron,** $PO_4Na_2H + 12H_2O$.

a. *Phosphorsäure.* — Die wässrige Lösung des frisch umkrystallisirten und lufttrocknen Salzes wird mit einer Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak gefällt, der Niederschlag (wie in 6, a) mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht und als pyrophosphors. Magnesia gewogen: $P_2O_7Mg_2$: $2PO_4$ = 222 : 190.

b. *Natrium.* — Man versetzt die wässrige Lösung des Salzes mit essigs. Ammoniak, dann bis zur röthlichen Färbung mit Eisenchlorid, erhitzt zum Sieden, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser. (Oder man fällt die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid im Ueberschuss, dann mit Ammoniak.) Das Filtrat wird abgedampft, gelinde geglüht und der Rückstand entweder als Chlornatrium oder (nach der Behandlung mit Schwefelsäure wie in 3, b) als neutrales schwefels. Natron gewogen. — Wendet man zur Fällung der Phosphorsäure ein *bestimmtes Volum* einer Eisenchlorid-

lösung von *bekanntem Oxydgehalt* an, so ergibt sich aus dem Gewichtsüberschuss des geglühten Niederschlags der Phosphorsäuregehalt. — Oder man versetzt die wässrige Lösung von etwa 1,5 Grm. phosphors. Natron mit salpeters. Silber und etwas kohlens. Silber, filtrirt und verdampft das mittelst Salzsäure vom Silberüberschuss befreite Filtrat unter Zusatz von Salzsäure zuerst in einer Porzellanschale, dann (nach Zerstörung aller Salpetersäure) in einer Platinschale und wiegt das Chlornatrium: NaCl : Na = 58,5 : 23. In der salpeters. Lösung des ausgewaschenen Silberniederschlags kann, nach der Entfernung des Silbers durch Salzsäure, die Phosphorsäure wie in a bestimmt werden.

c. Die Bestimmung der 12 Mol. Krystallwasser geschieht durch Trocknen bei 150°; bei gelindem Glühen verliert das getrocknete Salz, indem es in pyrophosphors. Natron, $P_2O_7Na_4$, übergeht, noch ein Mol. Wasser.

8. **Essigsaures Blei,** $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$.

a. *Blei.* Man fällt die wässrige Lösung des Salzes mit kohlens. Ammoniak und wägt den im Porzellantiegel geglühten Niederschlag als Bleioxyd, nachdem man das Filter sorgfältig für sich eingeäschert hat: PbO : Pb = 223 : 207. — Oder man fällt mit mässig verd. Schwefelsäure, die man in nicht zu geringem Ueberschuss zusetzt und wäscht das schwefels. Blei mit schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit Weingeist. Es wird auf einem bei 120° getr. Filter gesammelt oder auch geglüht, nachdem man das

Filtrum sorgfältig für sich verbrannt hat. — Oder man verwandelt das in einem Porzellantiegel gewogene Salz durch Abdampfen mit wenig Schwefelsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, in schwefels. Blei, das nach dem Glühen gewogen wird: $SO_4Pb : Pb = 303 : 207$.

b. *Essigsäure.* — Man bestimmt den Kohlenstoff und Wasserstoff durch Elementaranalyse.

9. **Weinsaures Natron-Kali**, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$.

a. *Kalium* und *Natrium.* Man glüht das Salz, zieht die Kohle mit verd. Salzsäure (oder Salmiaklösung) aus, filtrirt, verdampft und wägt den aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden, im bedeckten Platintiegel gelinde geglühten Rückstand. — 1) Man löst nun in wenig Wasser, fügt einen Ueberschuss von Platinchlorid zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt mit Alkohol, welcher das Kaliumplatinchlorid zurücklässt. Es wird auf einem bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt: $PtCl_4, 2KCl : 2K = 488{,}6 : 78{,}2$. — Oder man zersetzt den Niederschlag durch Ueberleiten von Wasserstoff unter gelindem, nicht zum Glühen gehenden Erhitzen (in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel), entzieht dem aus Platin und Chlorkalium bestehenden schwarzen Rückstand das letztere durch Wasser und bestimmt nach dem Verdampfen und sehr schwachen Glühen im bedeckten Platintiegel das Gewicht des Chlorkaliums: $KCl : K = 74{,}6 : 39{,}1$. — Die Menge des Chlornatriums (und damit die des

Natriums) findet man durch Abzug des Chlorkaliums von dem Gewicht der beiden Chlormetalle, oder man bestimmt es direct, indem man das Natriumplatinchlorid durch Eindampfen und Erhitzen mit reiner Oxalsäure oder durch Wasserstoff wie angegeben zersetzt, die wässrige, vom Platin abfiltrirte Lösung des Chlornatriums verdampft und den im bedeckten Tiegel gelinde geglühten Rückstand wiegt: NaCl : Na = 58,5 : 23. — 2) Oder man bestimmt den Chlorgehalt der beiden Chlormetalle gewichtsanalytisch (wie in 3, a) oder volumetrisch (nach No. 49). Die Differenz d zwischen dem Gewichte A der Chlormetalle und derjenigen Menge, die man hätte erhalten müssen, wenn alles Chlor als Chlorkalium vorhanden wäre, verhält sich zu dem gesuchten Chlornatrium wie die Differenz zwischen den Molekulargewichten des Chlorkaliums und Chlornatriums (16,1) zu dem Molekulargewicht des Chlornatriums (58,5); also 16,1 : 58,5 = d : x. — Durch Abzug des gefundenen Chlornatriums von der Summe A ergibt sich der Gehalt an Chlorkalium.

b. Der Wassergehalt wird durch vorsichtiges Trocknen, die Weinsäure durch Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd unter Zusatz von etwas phosphors. Kupferoxyd ermittelt.

10. **Schwefelsaurer Baryt**, SO_4Ba, **-Strontian** SO_4Sr, und **-Kalk**, $SO_4Ca + 2H_2O$.

a. *Wasser*. — Den Wassergehalt des Gypses erfährt man durch Glühen.

b. *Schwefelsäure*. — Der fein gepulverte schwefels. Baryt oder Strontian wird im Platintiegel mit 4 Th.

(schwefelsäurefreiem) kohlens. Natron-Kali geschmolzen, die Masse mit heissem Wasser aufgeweicht und nach dem Auswaschen des ungelöst bleibenden kohlens. Salzes aus dem mit Salzsäure übersättigten Filtrat die Schwefelsäure (nach 1, b) mit Chlorbaryum ausgefällt.

c. *Baryum* (*Strontium* und *Calcium*). Der bis zur Entfernung von aller (in b. bestimmten) Schwefelsäure ausgewaschene kohlens. Baryt wird in verd. Salzsäure gelöst und heiss mit verd. Schwefelsäure gefällt. Ist neben Baryt nur *Strontian* zugegen, so fällt man den Baryt durch Siliciumfluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol, und wägt das mit wässrigem Alkohol gewaschene Siliciumfluorbaryum auf einem bei 100⁰ getrocknetem Filtrum: $SiFl_6Ba : Ba = 251 : 137$. — Aus dem alkoholhaltigen Filtrat fällt man den Strontian durch verd. Schwefelsäure oder man verdunstet es damit zur Trockne und glüht den zurückbleibenden schwefels. Strontian. — Auch kann man den Baryt, aus verd. und neutraler Lösung, durch neutrales chroms. Kali ausfällen, wo der Strontian gelöst bleibt. — Ist, neben Baryt, nur *Kalk* zugegen, so fällt man zuerst aus stark verd. Lösung den Baryt durch Schwefelsäure und sodann, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, den Kalk mit oxals. Ammoniak. Mit dem gut ausgewaschenen oxals. Kalk verfährt man zur Ermittelung des Gewichts wie in 5, a. *Baryt*, *Strontian* und *Kalk* trennt man, indem man die kohlens. Salze vorsichtig in trockne neutrale salpeters. Salze verwandelt und in verschlossenem Gefässe längere Zeit kalt mit einer

Mischung von gleichen Volumen absolutem Alkohol und Aether digerirt; aus dem Filtrat fällt man, nach dem Verdunsten des Alkohols, den allein aufgelösten salpeters. Kalk durch oxals. Ammoniak; Baryt und Strontian trennt man sodann wie oben. — Da durch Behandlung mit kohlens. Ammoniak in der Kälte der schwefels. Strontian und -Kalk vollkommen, der schwefels. Baryt aber gar nicht zersetzt werden, so lässt sich ihre Trennung auch in der Art bewirken, dass man das feinzerriebene Gemenge wiederholt mit einer conc. Lösung von kohlens. Ammoniak bei gewöhnl. Temp. etwa 12 Stunden lang digerirt und den mit Wasser völlig ausgewaschenen Rückstand mit verd. Salpetersäure behandelt. Ungelöst bleibt der schwefels. Baryt; gelöst wird Strontian und Kalk, die durch Behandlung der trockenen salpeters. Salze mit Aether-Alkohol getrennt werden können.

11. **Dolomit, Bitterspath.** (Kohlens. Kalk und -Magnesia, häufig auch -Eisenoxydul.)

Man löst das bei 100° getrocknete Mineral (in einem Kolben oder bedeckten Becherglas) in warmer Salzsäure (unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder chlors. Kali), versetzt mit Salmiak und wenig überschüssigem Ammoniak, filtrirt das Eisenoxyd rasch ab und fällt aus dem Filtrat den Kalk mit oxals. Ammoniak (nach 5), sodann die Magnesia mit phosphors. Natron-Ammoniak (nach 6). Enthielt das Mineral Kieselsäure, so bleibt diese bei der Auflösung in der Säure zurück und wird abfiltrirt. Das durch Ammoniak ausgefällte Eisenoxyd enthält etwas Magnesia

(bei einem Kohlensäuregehalt des Ammoniaks auch Kalk); bei genauen Bestimmungen erhitzt man die mit Salmiaklösung versetzte Flüssigkeit nebst dem gefällten Eisenoxyd so lange zum Sieden, bis kein Ammoniak mehr entweicht; das Eisenoxyd ist dann frei von Magnesia. Oder man fällt das Eisenoxyd wie bei der Analyse des Spatheisensteins (nach Nr. 12). — Die Kohlensäure bestimmt man entweder direct oder man berechnet sie aus der Menge der erhaltenen Oxyde.

12. **Spatheisenstein.** (Kohlens. Eisenoxydul, in der Regel -Manganoxydul, -Kalk und -Magnesia enthaltend.)

Man löst (etwa 2—3 Grm.) des getrockneten Mineralpulvers in erwärmter Salzsäure, unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure oder chlors. Kali, bis zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls, neutralisirt die etwas verd. Flüssigkeit nahezu mit kohlens. Natron, vermischt sodann mit einer gesättigten Auflösung von essigs. Natron und erhitzt zum Sieden, indem man der heissen, stets schwach sauer bleibenden Flüssigkeit einige Tropfen kohlens. Natron zufügt; es wird hierdurch nur das Eisenoxyd gefällt, das man heiss abfiltrirt, mit heissem Wasser auswäscht, nach dem Trocknen glüht und wägt. Aus dem Gewicht des Eisenoxyds berechnet man die Menge des Eisens, des Eisenoxyduls oder des kohlens. Eisenoxyduls: $Fe_2O_3 : Fe_2 = 160 : 112$; $Fe_2O_3 : 2FeO = 160 : 144$; $Fe_2O_3 : 2CO_3Fe = 160 : 232$. — Das Filtrat vermischt man mit unterchlorigs. Natron in geringem

Ueberschuss säuert mit Essigsäure schwach an und lässt 24 Stunden stehen, wodurch alles Mangan als Superoxyd gefällt wird*). Es wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht, als Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, gewogen und daraus die Menge des Mangans, des Oxyduls oder kohlens. Oxyduls berechnet: Mn_3O_4 : 3Mn = 229 : 165; Mn_3O_4 : 3MnO = 229 : 213; Mn_3O_4 : $3CO_3Mn$ = 229 : 345. — In der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man Kalk und Magnesia (nach Nr. 11).

Oder man fällt aus der obigen Lösung des Spatheisensteins, nachdem man sie nahezu mit Ammoniak neutralisirt hat, das Eisenoxyd durch neutrales bernsteins. Ammoniak (als mit kaltem Wasser zu waschendes, bernsteins. Eisenoxyd, das beim Glühen an der Luft Eisenoxyd lässt) verdunstet das angesäuerte Filtrat zur Trockne, verjagt die Ammoniaksalze durch Glühen und fällt aus der salzs. und mit Chlor gesättigten Auflösung des Rückstandes zuerst das Mangan durch Ammoniak, sodann Kalk und Magnesia wie oben.

13. **Kupferkies**, $CuFeS_2$.

Man digerirt das gepulverte Mineral mit wenig rauchender Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, sammelt den rein gelb ausgeschiedenen Schwefel im Porzellantiegel oder auf dem Filter und wägt ihn nach dem Auswaschen und

*) Wenn sich hierbei die Flüssigkeit in Folge der Bildung von etwas Uebermangansäure roth färbt, so fügt man einige Tropfen Alkohol zu und filtrirt erst dann, wenn die Flüssigkeit wieder farblos geworden ist.

Trocknen bei 100°. Durch Verbrennen desselben kann das Gewicht etwa beigemengter Gangart bestimmt werden. Aus dem Filtrate fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und erwärmt den gesammelten schwefels. Baryt (zur Entfernung von mit niedergerissenem salpeters. Baryt) nach dem Waschen, Trocknen und Glühen, mit verd. Salzsäure, wonach er wie in Nr. 1, b. behandelt wird: SO_4Ba : S = 233 : 32. — Die vom schwefels. Baryt getrennte Lösung der Metalle wird durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und das Filtrat zur Verjagung aller Salpetersäure und Salzsäure, nach Zusatz einer genügenden Menge von Schwefelsäure, eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff heiss gefällt, das rasch abfiltrirte und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Schwefelkupfer auf dem Filtrum getrocknet und in einer Porzellanschale in conc. Salpetersäure gelöst, nachdem man das Filter vorher verbrannt und die Asche sammt anhängendem Kupferoxyd zugefügt hat. Aus der klaren Lösung fällt man das zu wiegende Kupferoxyd (nach Nr. 1, a) mit Aetzkali. — Da das Kupfersulfid, CuS, beim Glühen im Wasserstoffstrom in Kupfersulfür, Cu_2S, oder beim Glühen an der Luft in ein Gemenge von Kupfersulfür und Kupferoxyd übergeht, so kann die Wägung auch in diesen beiden Formen, von denen eine jede genau soviel Kupfer als das Oxyd, CuO, enthält, vorgenommen werden. — Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird erhitzt, zur Oxydation des Eisenoxyduls etwas chlors. Kali

zugefügt und sodann mit Ammoniak das Eisenoxyd ausgefällt.

14. **Zinkblende**, ZnS; meist Eisen, bisweilen auch Kupfer und Cadmium enthaltend.

Man behandelt das sehr fein zerriebene Mineral zur Auflösung und Bestimmung des Schwefels wie den Kupferkies (Nr. 13). Aus dem (barytfreien und nahezu neutralisirten) Filtrat fällt man zuerst das Eisenoxyd durch bernsteins. Alkali (weniger genau durch Kochen der mit essigs. Natron vermischten Flüssigkeit, oder durch Uebersättigen mit Ammoniak) und sodann das Zink in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit durch Schwefelammonium, bei Abwesenheit von Ammoniak durch kohlens. Natron in der Siedhitze. Das ausgewaschene Schwefelzink wird (noch feucht und mit dem Filtrum) in heisser conc. Salzsäure gelöst, die schwefelwasserstofffreie Lösung in der Siedhitze mit kohlens. Natron ausgefällt und das mit heissem Wasser ausgewaschene basisch kohlens. Zink nach dem Glühen als Zinkoxyd gewogen: ZnO : Zn = 81,2 : 65,2. — Einen etwaigen Kupfer- und Cadmium-Gehalt fällt man (vor dem Eisen) durch Schwefelwasserstoff aus, löst die Schwefelmetalle (sammt dem Filtrum) in Salpetersäure, übersättigt mit Kali und versetzt mit Blausäure bis zur völligen Lösung. Aus dieser Lösung fällt man das Cadmium mit Schwefelwasserstoff, sodann — nach dem Kochen mit Königswasser — das Kupfer mit Kali. — Das Schwefelcadmium wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung durch kohlens. Natron ausgefällt, der ausgewaschene und sorgfältig vom Filter

getrennte Niederschlag geglüht und als braunes Cadmiumoxyd gewogen: CdO : Cd = 128 : 112.

15. **Legirungen von Kupfer und Zink** (Messing).

Man löst 1,5—2 Grm. der Legirung in (möglichst wenig) starker Salpetersäure, filtrirt etwa ausgeschiedenes Zinnoxyd nach dem Verdünnen mit Wasser ab und verdampft das Filtrat im Becherglase mit (30—40 Tropfen) conc. Schwefelsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich dann der (fast nie fehlende) Bleigehalt als schwefels. Salz ab, das gesammelt, mit verd. Schwefelsäure, zuletzt mit Weingeist, gewaschen und wie in Nr. 8 bestimmt wird. Aus der bleifreien Lösung wird der Weingeist verdunstet, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid oder auch in der Siedhitze durch unterschwefligs. Natron als Kupfersulfür gefällt und der Niederschlag wie in Nr. 13 weiter behandelt. Das Filtrat wird durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff befreit und sodann das Zink durch kohlens. Natron in der Siedhitze gefällt. — Da auch aus sehr sauren Lösungen meistens ein kleiner Theil des Zinks durch Schwefelwasserstoff mit dem Kupfer niedergeschlagen wird, so ist das geglühte und gewogene Kupferoxyd in der Weise auf seine Reinheit zu prüfen, dass man es (oder einen gewogenen Theil desselben) in einer Kugelröhre in schwacher Glühhitze durch trocknen Wasserstoff reducirt, dann (zur Entziehung des Zinks) mit verd. Schwefelsäure erwärmt und aus der schwefels. Lösung (nach Abscheidung eines kleinen Kupfergehaltes durch Schwefelwasserstoff und nachherigem Er-

hitzen) vorhandenes Zink durch kohlens. Natron fällt. Auch ist das alkalische Filtrat von der Fällung des Kupferoxyds durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen mit kohlens. Natron auf einen Zinkgehalt zu prüfen.

Oder: Man fällt das Kupfer aus der blei- und salpetersäurefreien schwach sauren Lösung unter Zusatz von wenig schwefliger Säure durch Schwefelcyankalium in gelinder Wärme. Das weisse Kupfersulfocyanür, $(CyS)_2Cu_2$, wird, nachdem sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat, gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen. Im Filtrate wird das Zink wie oben bestimmt. Das Kupfersulfocyanür wird entweder auf einem, bei 100^0 getrockneten gewogenen Filter gesammelt und (nach dem Trocknen bei derselben Temperatur) gewogen; oder, was vorzuziehen ist, man mengt es innig mit etwa dem halben Volum reinen Schwefels, und erhitzt im Porzellantiegel, indem man durch den durchlöcherten Deckel trocknes Wasserstoffgas zuleitet, zuerst gelinde, zuletzt bis zum Glühen; das hierbei zurückbleibende Kupfersulfür wird gewogen; $Cu_2S : Cu_2 = 158,8 : 126,8$ — (vgl. Nr. 18).

Die Trennung des Kupfers vom Zink kann auch in folgender Weise geschehen: Man erwärmt die (salpetersäurefreie) Lösung beider Metalle mit (stets in schwachem Ueberschuss bleibender) schwefliger Säure und fügt dann Jodkalium zu, so lange noch eine Fällung entsteht. Das (namentlich beim Erwärmen) sich leicht abscheidende Kupferjodür, Cu_2J, wird auf

einem gewogenen Filter heiss abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen: $Cu_2J : Cu_2 = 253{,}8 : 126{,}8$.

16. **Legirungen von Kupfer und Zinn** (Bronze, Glocken- und Kanonen-Metall).

Man erwärmt die zerkleinerte Legirung mit starker Salpetersäure, bis alles Metall oxydirt ist, verdampft die meiste Säure, verdünnt mit heissem Wasser und filtrirt das (kupferhaltige) Zinnoxyd ab. Es wird geglüht und gewogen: $SnO_2 : Sn = 150 : 118$. — Aus dem Filtrat fällt man das Kupferoxyd (nach 1) mit Kali. Bei einem Gehalt von Blei, Zink und Eisen fällt man ersteres, nach dem Abfiltriren des Zinnoxyds, mittelst Schwefelsäure, sodann das Kupfer mit Schwefelwasserstoff; Zink und Eisen trennt man wie in Nr. 14. Reiner von anderen Oxyden erhält man das Zinn, indem man nach der Oxydation mit Salpetersäure fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit conc. Salzsäure benetzt, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt (worin sich alles lösen muss) und durch Zusatz von verd. Schwefelsäure das Zinnoxyd ausfällt. Es wird erst nach dem vollständigen Absetzen filtrirt, gewaschen und geglüht. Bei Gegenwart von Blei bleibt ihm schwefels. Blei beigemengt. — Oder man löst die Legirung in Königswasser, fällt mit kohlens. Natron und übersättigt die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit Salpetersäure. Bei der Digestion bleibt nur Zinnoxyd ungelöst; die gelösten Metalle werden wie oben getrennt. — Oder man erhitzt die Legirung in einer Kugelröhre in einem langsamen Strom von

trockenem Chlorgas. Es verflüchtigen sich Zinn (und ein Theil des etwa vorhandenen Eisens) als Chloride, die man in verd. Salzsäure auffängt. Aus der Lösung fällt man das Zinn als (mit verd. essigs. Ammoniak zu waschendes) Schwefelmetall und verwandelt dieses durch Rösten in einem Porzellantiegel in Zinnoxyd oder in ein Gemenge von Zinnoxyd und Zinnsulfür, welches genau soviel Zinn enthält, als das reine Zinnoxyd. Die in der Kugelröhre gebliebenen Chlormetalle (Chlorkupfer, Chlorblei und Chloreisen) werden in verd. Salzsäure oder auch (nach der Reduction durch Erhitzen im Wasserstoffstrom) in verd. Salpetersäure gelöst und wie gewöhnlich (nach Nr. 15) getrennt.

17. **Legirungen von Kupfer, Zink und Nickel** (Argentan).

Aus der nicht zu viel freie Säure enthaltenden Lösung des Argentans in Königswasser fällt man zuerst das Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer (nach Nr. 13) oder mittelst Schwefelcyankalium als Kupfersulfocyanür (nach Nr. 15). Das durch Verdampfen concentrirte, Nickel und Zink enthaltende Filtrat wird mit überschüssiger Kalilauge und dann mit Blausäure versetzt, bis der anfänglich gebildete Niederschlag sich vollkommen gelöst hat. Aus dieser Lösung, welche die beiden Metalle als Doppelcyanüre enthält, wird durch farbloses Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) nur das Zink als Schwefelzink gefällt. Das Filtrat wird zur Zersetzung der Cyanverbindungen mit Königswassser oder mit Salzsäure und chlors. Kali erhitzt und dann das Nickel

durch Kalilauge in der Wärme als (nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen zu wägendes) Nickeloxydul ausgefällt: NiO : Ni = 75 : 59. — Zink (und Mangan) können vom Nickel auch getrennt werden, indem man die Oxyde (durch Glühen im Schwefelwasserstoffstrom oder durch Schmelzen mit 3 Th. kohlens. Natron-Kali und 3 Th. Schwefel im Porzellantiegel) in Schwefelmetalle verwandelt, von welchen sich beim Behandeln mit kalter verd. Salzsäure nur das Schwefelzink (und Schwefelmangan) aber nicht das Schwefelnickel löst. — Oder man erhitzt die geglühten, feinzerriebenen und gewogenen Oxyde des Nickels und Zinks im Wasserstoffstrom so lange sich noch Wasser bildet und entzieht dem rückständigen Gemenge von metallischem Nickel und Zinkoxyd das letztere durch 24stündiges Digeriren bei Luftabschluss mit einer conc. Lösung von kohlens. Ammoniak. Wird diese Lösung vorsichtig verdampft und der Rückstand geglüht, so bleibt Zinkoxyd. — Oder man vermischt die salzs. Lösung der (vorher gewogenen) Oxyde des Zinks und Nickels mit einem grossen Ueberschuss von reinem Salmiak und erhitzt die eingetrocknete Masse, bis aller Salmiak und damit das Zink verflüchtigt ist. Das rückständige Nickel wird in Königswasser gelöst, mit Kalilauge als Oxyd gefällt und dieses nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom reducirt und als Metall gewogen.

18. **Legirungen von Silber und Kupfer** (Silbermünzen).

Die Auflösung in Salpetersäure wird mit verd·

Salzsäure gefällt und das Chlorsilber (wie in Nr. 3) bestimmt. Aus dem Filtrat fällt man das Kupfer durch Kali in der Siedhitze als zu wägendes Kupferoxyd. — Oder man ermittelt den Silbergehalt der Legirung volumetrisch (vgl. Silberprobe). — Ein Goldgehalt der Legirung bleibt bei der Auflösung in Salpetersäure als braunes Pulver zurück.

19. **Legirungen von Gold mit Silber oder Kupfer** (Münzen und verarbeitetes Gold).

Legirungen von Gold und Silber, die weniger als 15 pCt. Silber enthalten, geben zu dünnem Blech ausgewalzt an Königswasser alles Gold ab (durch Oxalsäure oder Eisenvitriol fällbar), während nur Chlorsilber ungelöst bleibt; bei 80 pCt. Silber nimmt Salpetersäure alles Silber auf, unter Rücklassung des Golds (durch Auflösen in Königswasser auf einen möglichen Rückhalt an Silber zu prüfen); Legirungen mit 15—80 pCt. Silber schmilzt man zuerst im Porzellantiegel mit 3 Th. reinen Blei's zusammen und behandelt dann mit Salpetersäure, wo nur Gold zurückbleibt; aus der Lösung fällt man das Silber mit Blausäure als Cyansilber oder, nach starker Verdünnung, mit Salzsäure als Chlorsilber (S. 97). — Oder man erhitzt die dünn ausgewalzte Legirung mit conc. Schwefelsäure, so lange sich noch Gas entwickelt, und giesst das in heissem Wasser gelöste schwefels. Silber vom Gold ab, das nach dem Glühen gewogen wird.

Legirungen aus Gold und Kupfer löst man in Königswasser und fällt aus der verdünnten, nicht zu

viel freie Säure enthaltenden Lösung das Gold durch Erwärmen mit Oxalsäure und sodann das Kupfer mit Kali; oder man fällt das Gold mit Eisenvitriol und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff.

20. **Legirungen von Zinn und Blei** (Schnellloth) *oder von Zinn, Blei und Wismuth.* — Die Analyse geschieht durch Oxydation mit mässig starker Salpetersäure, wo Zinnoxyd zurückbleibt, das nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt wird. Das Filtrat verdampft man, unter Zusatz von verd. Schwefelsäure, bis zur Verjagung der Salpetersäure, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt das schwefels. Blei ab (Nr. 8). — Genauer geschieht die Scheidung des Zinns vom Blei analog wie die des Antimons vom Blei (vgl. Nr. 21), durch Oxydation der Legirung mittelst Salpetersäure und Digeriren des vom Säureüberschuss befreiten und mit Ammoniak übersättigten Rückstands mit gelbem Schwefelammonium. Das vom Schwefelblei abfiltrirte Zinnsulfid wird (nebst Schwefel) aus der Lösung in Schwefelammonium durch verd. Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Abdunsten des Schwefelwasserstoffs abfiltrirt, mit verd., etwas freie Essigsäure enthaltendem, essigs. Ammoniak gewaschen, getrocknet und in einem geräumigen Porzellantiegel zuerst durch sehr gelindes Rösten, dann durch starkes Glühen bei Luftzutritt in Zinnoxyd verwandelt. — Das Schwefelblei wird entweder (nach dem Auswaschen, Trocknen, Mischen mit etwas Schwefel und Glühen im Wasserstoffstrom) als solches gewogen: PbS : Pb = 239 : 207; oder das

Schwefelblei wird in schwefels. Blei verwandelt, indem man es sammt der Asche des Filters mit vorsichtig zugesetzter rauchender Salpetersäure erwärmt und schliesslich, unter Verdampfen mit etwas Schwefelsäure, in einem Porzellantiegel zum Glühen erhitzt (vgl. Nr. 8). — Enthielt die Legirung neben Blei auch Wismuth, so verwandelt man die Schwefelmetalle durch Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in schwefels. Salze und behandelt (nach dem Verjagen der Salpetersäure) mit wenig Wasser. Das ungelöst bleibende schwefels. Blei wird abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen; aus dem Filtrat fällt man das Wismuth durch überschüssiges kohlens. Ammoniak, digerirt den Niederschlag einige Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit und wiegt ihn nach dem Abfiltriren und Glühen im Porzellantiegel als Oxyd: $Bi_2O_3 : Bi_2 = 468 : 420$. — Von mehreren Metallen lässt sich das Wismuth auch in der Art trennen, dass man die nur Chlormetalle enthaltende Lösung mit viel Wasser verdünnt und das abgeschiedene, im Wasser ganz unlösliche Wismuthoxychlorür, BiOCl, nach dem Abfiltriren und Trocknen bei 100° auf einem gewogenen Filter wiegt: BiOCl : Bi = 261,5 : 210. Oder man schmilzt das Wismuthoxychlorür im Porzellantiegel mit Cyankalium und wiegt das zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist gewaschene und getrocknete Metall.

21. **Legirungen von Antimon und Blei** (Buchdruckerlettern).

Man oxydirt die zerkleinerte Legirung mit Salpeter-

säure unter Zusatz von Weinsäure, übersättigt mit Ammoniak und digerirt bei Luftabschluss mit einem grossen Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium bis zur Umwandlung des Rückstandes in vollkommen schwarzes Schwefelblei, das abfiltrirt und (nach Nr. 20) als solches oder als schwefels. Blei gewogen wird. — Das Filtrat, welches das Antimon als Sulfantimoniat enthält, wird mit verd. Schwefelsäure übersättigt, der aus Antimonsulfid und Schwefel bestehende Niederschlag erst nach dem Abdunsten des Schwefelwasserstoffs an der Luft auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100^0 gewogen. Zur Ermittelung seiner Zusammensetzung bestimmt man entweder a. den Gehalt an Antimon oder b. den Gehalt an Schwefel. a. Man übergiesst einen gewogenen Theil des Niederschlags in einem Porzellantiegel mit wenig verd. Salpetersäure, oxydirt hierauf durch allmählich zugesetzte rauchende Salpetersäure vollständig, verdunstet zur Trockne, glüht den Rückstand und wiegt das zurückbleibende antimons. Antimonoxyd: $Sb_2O_4 : Sb_2 = 308 : 244$. — Oder man erhitzt eine gewogene Menge des Niederschlags in einer Kugelröhre unter Ueberleiten von Kohlensäure, so lange Schwefel entweicht und wägt das zurückbleibende schwarze Antimonsulfür: $Sb_2S_3 : Sb_2 = 340 : 244$. Auch kann das Antimon als Metall bestimmt werden, indem man den Niederschlag durch vorsichtiges, allmählig stärkeres Erhitzen im Wasserstoffstrom reducirt. b. Zur Bestimmung des Schwefels löst man eine bestimmte Menge des ge-

trockneten und gewogenen Niederschlags, nach seiner Oxydation mit conc. Salpetersäure, in Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali und fällt aus der, mit Weinsäure versetzten verd. Lösung den Schwefelgehalt als schwefels. Baryt. Aus der Menge des auf den Gesammt-Niederschlag berechneten Schwefels ergibt sich die des Antimons. — In ähnlicher Weise trennt man Arsen vom Blei, nur wird das Schwefelarsen durch Lösen in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlors. Kali in Arsensäure verwandelt und diese (nach Nr. 23) als arsens. Magnesia-Ammoniak bestimmt.

22. **Arsen, Antimon und Zinn.** — Man löst die gemengten Schwefelverbindungen in Schwefelkalium und fällt die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure. Nach mehrstündiger Digestion im Wasserbade wird die Flüssigkeit auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volums und bis zum gänzlichen Verjagen der überschüssigen schwefligen Säure verdampft und sodann filtrirt. Das Filtrat enthält alles Arsen, das aus der angesäuerten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Das gefällte und getrocknete Schwefelarsen wird, nebst dem Filtrum, mit rauchender Salpetersäure oxydirt und, nachdem die Lösung mit etwas chlors. Kali erhitzt worden ist, das Arsen als arsens. Magnesia-Ammoniak (nach Nr. 23) gefällt. — Das ungelöst gebliebene (arsenfreie) Gemenge von Schwefelantimon und Schwefelzinn wird (wie S. 124 angegeben) mit starker Salpetersäure oxydirt und die Oxyde im Silbertiegel mit 8 Th.

Natronhydrat und etwas salpeters. Natron geschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser aufgeweicht, nach Zusatz von $^1/_8$ Vol. Alkohol das ungelöst gebliebene metaantimons. Natron abfiltrirt und mit wässerigem Weingeist, dem einige Tropfen kohlens. Natron zugefügt sind, ausgewaschen. In dem ungelöst gebliebenen metaantimons. Natron bestimmt man den Antimongehalt, nach dem Auflösen in einem Gemisch von Salzsäure und Weinsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff nach Nr. 21; aus dem in Lösung gegangenen Zinnoxyd-Natron wird der Zinngehalt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Zinnsulfid (nach Nr. 20) in Zinnoxyd verwandelt. — Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn kann auch nach dem S. 141 ff. angegebenen Verfahren ausgeführt werden.

23. **Kobaltglanz**, CoAsS. — In der Regel noch Nickel und Eisen, bisweilen auch Mangan und Bergart enthaltend. — Aehnlich wie der Kobaltglanz werden auch *Kupfernickel* NiAs, *Arseniknickel*, $NiAs_2$, *Kobalt-* und *Nickelspeise* (die öfters auch Kupfer oder Wismuth enthalten) und Speiskobalt, $CoAs_2$, untersucht.

a. Etwa 3 Grm. des sehr fein geriebenen Minerals werden mit dem 6fachen Gewicht eines Gemenges von $2^1/_2$ Th. Salpeter und 3 Th. kohlens. Natron in einem Porzellantiegel sorgfältig gemischt, dann bei schwacher Glühhitze einige Zeit im Schmelzen erhalten und nach theilweisem Erkalten mit Wasser behandelt, filtrirt, und die gebildeten Oxyde ausge-

waschen*). Die Auflösung enthält alles Arsen, als Arsensäure, und allen Schwefel, als Schwefelsäure, neben kohlens. Alkali; sie wird mit Salzsäure angesäuert, die Schwefelsäure (nach Nr. 1) mit Chlorbaryum ausgefällt und als schwefels. Baryt gewogen: $SO_4Ba:S = 233:32$. Aus der vom schwefels. Baryt abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man zuerst den Barytüberschuss mittelst verd. Schwefelsäure, übersättigt alsdann das Filtrat mit Ammoniak und versetzt es mit einer Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man die gefällte arsens. Ammoniak-Magnesia auf einem gewogenen Filtrum ab, wäscht mit verd. Ammoniak aus, trocknet bei 105 bis 110° und wiegt: $AsO_4Mg(NH_4) + {}^1/_2H_2O : As = 190:75$. — Die ausgewaschenen Oxyde werden nach dem Einäschern des Filters durch Digestion mit conc. Salzsäure gelöst und aus der Auflösung zuerst das Eisenoxyd (nach Nr. 12) durch Erhitzen der möglichst neutralen, mit essigs. Natron vermischten und verd. Flüssigkeit zum Sieden getrennt. Zur Trennung des noch in Lösung befindlichen Kobalts und Nickels dienen nachstehende Methoden (vgl. auch S. 60).

α) Die vom Eisen befreite, conc. und nahezu

*) Bringt man den Porzellantiegel, wenn die darin enthaltene Mischung noch eine Temperatur von 100—120° hat, vorsichtig und mit dem oberen Rand zuerst in eine Schale mit heissem Wasser, so löst sich der Inhalt mit Leichtigkeit auf, ohne dass der Tiegel reisst, was unfehlbar eintritt, wenn man denselben völlig erkalten lässt.

mit Kali neutralisirte Lösung beider Metalle wird mit einer conc. Lösung von salpetrigs. Kali versetzt und mit Essigsäure stark angesäuert. Nach 12 bis 24 Stunden (und wenn in der überstehenden Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von salpetrigs. Kali nach längerem Stehen keine Fällung mehr eintritt) wird das gelbe salpetrigs. Kobaltoxyd-Kali, $(NO_2)_3Co + 3NO_2K$, abfiltrirt und zuerst mit wässrigem (10procentigen) essigs. Kali, dann mit 80procentigem Weingeist ausgewaschen. Zur Ermittelung des Kobaltgehalts löst man das Salz in Salzsäure, fällt mit Kali, reducirt das ausgewaschene Kobaltoxydul im Wasserstoffstrom und wiegt das (zur Entfernung eines Kaligehalts nochmals ausgewaschene) metallische Kobalt. Oder man glüht das ausgewaschene salpetrigs. Kobaltoxydkali, befeuchtet den Rückstand (sammt der Filterasche) mit conc. Schwefelsäure und wiegt, nach dem Verjagen des Schwefelsäure-Ueberschusses (nach Nr. 3 b) das schwefels. Kobaltoxydulkali: $2SO_4Co + 3SO_4K_2 : 2Co = 832,6 : 118$.

β) Man fällt die nur Nickel und Kobalt enthaltende Lösung mit Kalilauge, löst die noch feuchten Oxyde in verd. Blausäure unter allmähligem Zusatz von Kalilauge, erhitzt zur Entfernung des Blausäure-Ueberschusses zum Sieden und vermischt die heisse Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Der hierbei gebildete, neben dem überschüssigen Quecksilberoxyd alles Nickel als Oxydul und Cyanür enthaltende Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Glühen als Nickeloxydul gewogen: $NiO:Ni = 75:59$.

Die das Kobalt als Kaliumkobaltcyanid enthaltende Lösung wird nahezu mit Salpetersäure neutralisirt, mit möglichst neutralem salpeters. Quecksilberoxydul ausgefällt und das weisse, alles Kobalt enthaltende Kobaltcyanidquecksilber nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft geglüht. Das hierbei zurückbleibende Kobaltoxyd wird im Wasserstoffstrom reducirt und als metallisches Kobalt gewogen. Die Bestimmung des Kobalts für sich lässt sich umgehen, wenn man das durch Kali ausgefällte und ausgewaschene Gemenge von Kobalt- und Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt, das Gesammtgewicht beider Metalle ermittelt und davon das (aus dem Nickeloxydul berechnete) Gewicht des metallischen Nickels abzieht. Die reducirten Metalle werden dann, zur Bestimmung des Nickels, in Königswasser gelöst und mit der Lösung wie angegeben verfahren. — Enthält das Erz Kupfer oder Wismuth, so werden diese, vor dem Eisen, in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt; im Filtrat verwandelt man das Eisen durch Erwärmen mit etwas chlors. Kali wieder in Oxyd. — Zur Trennung des Wismuths vom Kupfer vermischt man die (nahezu mit Natron neutralisirte) Lösung in Königswasser so lange mit Wasser, als sich noch Wismuthoxychlorür abscheidet, mit dem man nach Nr. 20 verfährt. Oder man vermischt die nahezu mit kohlens. Natron neutralisirte Lösung mit überschüssigem Cyankalium, digerirt einige Zeit und filtrirt das beim Glühen in Oxyd, Bi_2O_3, übergehende kohlens. Wismuthoxyd ab. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure unter

Zusatz von etwas Salpetersäure verdampft und dann das Kupfer mittelst Kalilauge (nach Nr. 1a.) als Oxyd gefällt. — Enthält das Erz auch Mangan, so verwandelt man Nickel, Kobalt und Mangan (nach der Ausfällung des Eisenoxyds) in Schwefelmetalle (entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak übersättigte Lösung oder genauer durch gelindes Glühen der ausgewaschenen, in einem Porzellanschiffchen befindlichen Oxyde in einem Strom von Schwefelwasserstoff); durch Behandeln der gefällten Schwefelmetalle mit verd. Essigsäure oder der geglühten mit verd. Salzsäure löst sich nur das Mangan, das man abfiltrirt und durch kohlens. Natron ausfällt.

b. Oder man löst das Kobalterz in conc. Salzsäure unter allmählichem Zusatz von chlors. Kali, wiegt etwa ungelöst gebliebenen Schwefel für sich, fällt die Schwefelsäure aus der Lösung mit Chlorbaryum, sodann (nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure) aus der mit schwefliger Säure erwärmten und nicht mehr darnach riechenden Flüssigkeit das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff. Das nach 24 Stunden abfiltrirte und mit Wasser gut ausgewaschene Arsensulfür wird entweder bei 100° getrocknet und als solches gewogen: $As_2S_3 : As_2 = 246 : 150$; oder es wird in Salzsäure unter Zusatz von chlors. Kali gelöst und die mit Ammoniak übersättigte Lösung (wie unter a angegeben) mittelst einer Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak ausgefällt. — Mit der vom Arsensulfür abfiltrirten, durch

Verdampfen concentrirten und zur Oxydation des Eisenoxyduls mit etwas chlors. Kali versetzten Lösung verfährt man zur Bestimmung des Eisens, Kobalts und Nickels wie unter α) angegeben.

c. Man zersetzt das fein gepulverte Kobalterz, ähnlich wie Fahlerz (Nr. 24) durch Erhitzen in einem trocknen Chlorstrom. Als nicht flüchtige, wie angegeben zu trennende Chlormetalle bleiben in der Kugelröhre: Kobalt, Nickel (Mangan) und ein Theil des Eisens; Schwefel und Arsen verflüchtigen sich als Chloride und verwandeln sich, in warmem Wasser aufgefangen, in Schwefelsäure und Arsensäure.

24. **Fahlerz**, 4(Cu,Fe,Zn,Hg,Ag_2) 2(Sb,As), 7S. — Die basischen und sauren Schwefelmetalle vertreten sich in den verschiedenen Fahlerzen in wechselnder Menge.

Das feingeriebene Mineral wird in einer mit 2 Kugeln versehenen (mit dem abwärts gebogenen Ende in eine geeignete Vorlage mündenden) Röhre in einem langsamen Strom von völlig trockenem Chlorgas zersetzt. Erst wenn die von selbst erfolgende Erhitzung vorüber ist, erwärmt man, um die flüchtigen Chloride von den nicht flüchtigen abzusublimiren. Verflüchtigt werden: *Schwefel*, *Arsen*, *Antimon*, *Quecksilber*, ein Theil des *Eisens* (bei starker Erhitzung auch etwas Zink); als nicht flüchtige Chloride bleiben zurück: *Kupfer*, *Silber*, *Zink*, und der grössere Theil des Eisens.

Die *flüchtigen* Chloride werden in einer Mischung von verd. Salzsäure und Weinsäure aufgefangen und

die Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag wird mit Schwefelammonium digerirt, das zurückbleibende (zuerst mit verd. Schwefelammonium, dann mit Wasser gewaschene) Schwefelquecksilber auf einem bei 100⁰ getrockneten Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewogen: $HgS:Hg = 232:200$. Aus dem Filtrat fällt man Arsen und Antimon durch verd. Schwefelsäure und trennt sie nach Nr. 22. — Das Eisen wird aus der (Weinsäure enthaltenden) Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelammonium gefällt und als Oxyd gewogen.

Die *nicht flüchtigen* Chloride hinterlassen bei der Digestion mit verd. Salzsäure das Chlorsilber, das abfiltrirt und (wie in Nr. 3) bestimmt wird. Aus dem Filtrat fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff (nach Nr. 13) und trennt sodann Eisen und Zink (nach Nr. 14).

Den *Schwefel*gehalt bestimmt man am besten mit einer besonderen Portion des Erzes, indem man dasselbe, gemengt mit 3 Th. Salpeter und 3 Th. trockenem kohlens. Natron, durch vorsichtiges Erhitzen oxydirt und den wässrigen Auszug, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum ausfällt.

Bournonit, *Rothgiltigerze*, *Bleisteine* und andere dem Fahlerz ähnlich zusammengesetzte Mineralien werden in derselben Weise untersucht. — Bei Anwesenheit von Blei darf der Inhalt der Kugelröhre nur mässig erhitzt werden, damit alles Chlorblei im Rückstand bleibt. Das Chlorsilber ist in diesem Falle mit heissem

Wasser sorgfältig auszuwaschen und aus der Lösung das Blei nach Nr. 15 zu scheiden.

25. Platinerze und Platinrückstände.

a. *Platinerz.* Es enthält 74—86% Platin, nebst wenig Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Eisen und Kupfer und ist gemengt mit Körnern von Osmium-Iridium, Magnet-, Titan-, Chromeisen, Spinell, Gold, u. s. w., von welchen es durch Auslesen und Ausziehen mit einem Magnet befreit wird*). Das gereinigte Erz (zur quantitativen Analyse etwa 10 Grm.) wird in einer Retorte (mit abgekühlter Vorlage) so lange mit Königswasser (5 Th. rauchende Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure) unter Zurückgiessen des osmiumsäurehaltigen Destillats behandelt, als sich noch etwas löst. Die vom unlöslichen Rückstand (der zu wiegen und nach b. zu behandeln ist) abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verwandlung des Iridiumchlorids, $IrCl_4$, in das Sesquichlorid, Ir_2Cl_6, auf 140—150° erhitzt, sodann in sehr verd. Salzsäure gelöst und mit conc. Salmiaklösung gefällt. Der anfangs mit verd. Salmiaklösung, dann mit Weingeist gewaschene Niederschlag wird durch Glühen unter Zusatz von etwas Oxalsäure zersetzt und das rückständige gewogene Gemenge von Platin und Iridium mit verd. Königswasser behandelt, wo Iridium ungelöst bleibt, dessen Gewicht

*) Das Gold kann dem Erz durch Digestion mit verd. Königswasser entzogen werden. Man fällt es aus der durch Verdampfen von der Salpetersäure befreiten Lösung durch Erhitzen mit Oxalsäure.

nach der Reduction mit Wasserstoff ermittelt wird. Die Mutterlauge, aus welcher der Platinsalmiak gefällt wurde, wird (nach der Zerstörung des Salmiaks durch Verdampfen mit Salpetersäure) mit Chlorgas behandelt, bis sie die braunrothe Farbe des Iridiumchlorids angenommen hat, sodann im Wasserbade eingetrocknet und der zerriebene Rückstand so lange mit Weingeist von 80% behandelt, als dieser sich noch färbt. Die Lösung enthält alles Eisen und Kupfer, die wie gewöhnlich bestimmt werden. — Der unlösliche Theil enthält (mit Ausnahme des Osmiums) alle Platinmetalle, jedoch nur eine unbestimmbare Menge von Ruthenium. Er wird mit verd. Salmiaklösung behandelt, bis die anfänglich rothe Flüssigkeit farblos abläuft. Die Lösung enthält alles Rhodium und Palladium, der ungelöste Theil enthält den Rest des Platins und Iridiums. Die (Palladium und Rhodium enthaltende) Lösung wird zur Trockne verdampft, der sorgfältig gesammelte Rückstand im bedeckten Platintiegel vorsichtig, zuletzt im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Durch Behandlung der beiden Metalle mit Königswasser erhält man alles Palladium, neben wenig Rhodium, in Lösung; ersteres wird aus der stark verdampften und mit einem Tropfen Natronlauge versetzten Flüssigkeit mit Cyanquecksilber gefällt; der Niederschlag, geglüht, reducirt und gewogen, gibt das Gewicht des Palladiums und durch Differenz auch das des Rhodiums. — Zur Trennung des Iridiums vom Platin in dem unlöslichen Theil des obigen Salzgemenges erhitzt man denselben mit Wasser und etwas

Schwefelwasserstoff zum Sieden (um das Iridiumchlorid in Sesquichlorid überzuführen), verdampft ohne zu filtriren, und fällt mit conc. Salmiaklösung; der niedergefallene, mit Salmiak gewaschene Platinsalmiak liefert nach dem Glühen das Platin, und die verdampfte Lösung nach vorsichtigem Glühen des Rückstandes, zuletzt im Wasserstoffstrom, das Iridium. — Das Osmium gewinnt man aus dem osmiumsäurehaltigen Destillat entweder durch Erhitzen der nahezu neutralisirten Lösung mit ameisens. Alkali, wo es als blauschwarzes Pulver niederfällt; oder man verdampft die Lösung mit Salmiak und Ammoniak und verflüchtigt den Salmiak durch Erhitzen in einer Retorte. — Zur Gewinnung der das Platinerz begleitenden Metalle in grösserem Maassstabe befolgt man im Wesentlichen dasselbe Verfahren.

b. *Platin-Rückstände*, von der Auflösung des Platinerzes in Königswasser. Sie enthalten Iridosmium, pulveriges Iridium, Platin, Ruthenium, Spuren von Rhodium, Magnet-, Titan- und Chromeisenstein, Silicate, Gyps, zuweilen auch etwas Gold. Die selteneren Platinrückstände, welche aus der Mutterlauge der mit Salmiak ausgefällten Lösung durch Fällung mit metallischem Eisen gewonnen werden, sind reicher an Rhodium und enthalten, ausser den meisten oben genannten Substanzen, auch Palladium und Kupfer, aber kein Osmium. — Der durch Schlämmen möglichst gereinigte gepulverte Platinrückstand wird — zur Bearbeitung von kleineren Mengen — mit dem gleichen Vol. verknistertem Kochsalz innig gemengt und in einer Glas-

oder Porzellanröhre so lange in einem Strom von feuchtem Chlorgas gelinde geglüht, als letzteres noch absorbirt wird. Es entsteht Iridiumchlorid-Chlornatrium und Osmiumchlorid-Chlornatrium; das letztere wird durch die Feuchtigkeit grösstentheils zersetzt und als Osmiumsäure in die abgekühlte Vorlage geführt, aus deren Tubulus eine Glasröhre in ein Gefäss mit Kalkmilch taucht. — Der Rückstand im Rohr wird mit heissem Wasser behandelt, die dunkelrothgelbe Lösung, zur Verflüchtigung aller Osmiumsäure, mit Salpetersäure destillirt, und dann noch heiss mit conc. Salmiaklösung vermischt, wodurch schwarzrother Iridiumsalmiak gefällt wird. (Einen Platingehalt desselben findet und trennt man nach S. 306.) Die vom Iridiumsalmiak abfiltrirte Lösung wird mit überschüssigem kohlens. Natron eingetrocknet, schwach geglüht, mit heissem Wasser ausgewaschen und das rückständige Iridiumsesquioxyd, nach der Reduction im Wasserstoffstrom durch Behandlung mit Wasser von einem Natrongehalt und durch conc. Salzsäure von Eisen befreit. — Zur Verarbeitung grösserer Mengen von Platinrückstand und Osmiumiridium schmilzt man 1 Th. desselben mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. Aetzkali in einem silbernen (oder auch schmiedeeisernen) Tiegel eine Stunde lang in der Rothglühhitze und behandelt die erkaltete Masse in einer durch einen Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche mit kaltem destillirten Wasser. Nach 12 Stunden wird die klare orangefarbene Lösung (A) (von osmium- und rutheniums. Kali) von dem schwarzen Bodensatz (B) abgegossen. Letzterer enthält

alle Platinmetalle als Oxyde. (Das davon abgeschlämmte Iridosmium wird durch eine nochmalige Schmelzung vollkommen aufgeschlossen.) — Die alkalische Lösung (A) wird mit etwas Salpetersäure versetzt, und das niedergefallene schwarze Ruthenoxyd durch Destillation mit Königswasser von Osmium befreit; die vom Ruthenoxyd abgegossene Flüssigkeit liefert durch Destillation mit Salpetersäure ihren ganzen Gehalt an Osmiumsäure; aus der mit Salzsäure verdampften Mutterlauge schiesst zuerst Salpeter, dann dunkelrosenrothes Rutheniumchlorid-Chlorkalium an. Das die Oxyde der Platinmetalle enthaltende schwarze Pulver (B) wird mit Königswasser destillirt, wo Osmiumsäure übergeht und wenig unreines Rhodiumoxyd ungelöst bleibt. Die verdampfte Lösung wird mit Salmiak gefällt und mit Salmiak gewaschen, bis das Eisen, Kupfer und Chrom enthaltende Filtrat farblos ist. Die Doppelsalze der Platinmetalle geben nun bei längerem und wiederholtem Behandeln mit Wasser an dieses zuerst das Rutheniumsalz ab (daraus durch Erhitzen unter Zusatz von etwas Ammoniak fällbar); das Iriddoppelsalz wird vom Platindoppelsalz mittelst Schwefelwasserstoff getrennt.

Ein genaueres Verfahren zur Abscheidung und Bestimmung des Platins beruht darauf, dass das Platinchlorid durch Natron in der Siedhitze kaum zu Chlorür reducirt wird, während die Chloride der übrigen Platinmetalle bei gleicher Behandlung mehr oder weniger leicht unter Bildung von Chlornatrium und unterchlorigs. Natron in niedrigere durch Salmiak nicht

mehr fällbare Oxyde übergehen. Man versetzt die wie angegeben dargestellte und durch Eindampfen mit Salzsäure vollständig von Salpetersäure befreite Lösung mit kalifreiem Natronhydrat bis zur stark alkalischen Reaction, kocht die Mischung mit dem Niederschlage anhaltend, zuletzt, zur Zerstörung des gebildeten unterchlorigs. Natrons, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Alkohol, versetzt dann die Flüssigkeit bis zur Wiederauflösung des Niederschlags mit Salzsäure und filtrirt wenn nöthig. Die Lösung enthält nach genügend langem Kochen nur noch das Platin als Chlorid (ein sehr kleiner Antheil desselben wird ebenfalls zu Chlorür reducirt). Sie wird mit Chlorkalium gefällt, der Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium ausgewaschen, nach dem Trocknen unterhalb der Glühhitze im Wasserstoffstrom reducirt und das ausgewaschene geglühte Platin gewogen. Aus dem Filtrat des Platindoppelsalzes scheidet man, nach Zusatz von etwas mehr Salzsäure, durch chemisch reines Zink die fällbaren Metalle ab, und vereinigt sie nach dem Auswaschen mit dem ursprünglichen Rückstand.

Iridium und Rhodium, als Chloride in einer Lösung (wie man dieselbe durch Aufschliessen der selteneren Platinrückstände mit Chlor erhält), trennt man mit Salmiak, wo zuerst Iridiumsalmiak niederfällt, sodann Rhodiumsesquichlorid-Chlorammonium herauskrystallisirt. — Um im Iridiummetall Rhodium nachzuweisen, schmilzt man es längere Zeit mit 8 Theilen saurem schwefels. Kali. Die gelbe wässrige Lösung

wird durch Kochen mit Salzsäure roth; Kali fällt daraus braungelbes Rhodiumoxyd, durch Wasserstoff reducirbar. — Auch durch Schmelzen mit einem Gemenge von gleichen Th. Aetzkali und chlors. Kali in einem geräumigen Tiegel von Porzellan oder Eisen lässt sich das Iridosmium aufschliessen. Beim Behandeln mit Wasser bleibt schwarzes Iridiumoxyd; die klar abgegossene (nicht filtrirte) Lösung setzt, mit Salpetersäure gesättigt, Rutheniumoxyd ab, während Osmium in Lösung bleibt.

26. **Mesotyp** (Natrolith), $Si_3O_{10}Na_2Al_2 + 2H_2O$.

In einer Portion des bei 100° getrockneten Mineralpulvers bestimmt man den Wassergehalt durch Glühen. — Eine zweite, nicht geglühte Menge wird in einer Porzellanschale mit conc. Salzsäure digerirt, bis eine klare Gallerte entstanden ist. Man verdampft dann im Wasserbade zur völligen Trockne, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen conc. Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab. Sie wird ausgewaschen (bis Silberlösung nicht mehr getrübt wird), *völlig* getrocknet und (im Filter eingehüllt) geglüht. — Aus dem Filtrat fällt man die Thonerde (und Eisenoxyd) durch Ammoniak (in geringem Ueberschuss), besser durch kohlens. Ammoniak oder Schwefelammonium. Die mit heissem Wasser ohne Unterbrechung ausgewaschene Thonerde wird getrocknet und geglüht. — Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, nach der Verjagung des Salmiaks gelinde geglüht, das rückständige Chlornatrium gewogen und daraus das Natrium

berechnet. — Enthielt das Mineral Eisenoxyd, so wird dieses (a) von der Thonerde noch vor dem Glühen durch Kochen mit ätzendem Alkali getrennt, nachdem man die saure Lösung beider vorher mit etwas schwefligs. Natron erwärmt hatte. Die alkalische Lösung der Thonerde wird mit Salzsäure übersättigt, dann mit etwas chlors. Kali zum Sieden erhitzt und die Thonerde mit kohlens. Ammoniak oder Schwefelammonium ausgefällt. — Oder (b) der feuchte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die mit kohlens. Natron möglichst neutralisirte Lösung soweit verdünnt, dass auf 0,1 Grm. der Oxyde mindestens 50 C. C. Flüssigkeit kommen. Man setzt alsdann einen Ueberschuss von unterschwefligs. Natron (ungefähr die 15fache Menge des muthmasslichen Gewichts der Oxyde) zu und erhitzt, sobald die zuerst eintretende dunkle Färbung in der Kälte verschwunden ist, zum Sieden, das bis zum gänzlichen Austreiben der schwefligen Säure fortzusetzen ist. Nach weiterer 12stündiger Digestion im Sandbade wird der Niederschlag (Thonerde und Schwefel) abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zur Verjagung des Schwefels zuerst gelinde geglüht. Der Rückstand, wiederholt mit kohlens. Ammoniak befeuchtet, eingetrocknet und heftig geglüht, ist reine Thonerde. Filtrat und Waschwasser werden auf ein kleines Volum verdunstet und, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit chlors. Kali erhitzt, bis aller Schwefel mit rein gelber Farbe abgeschieden und sämmtliches Eisen in Oxyd übergeführt ist. Dieses wird dann mit Ammoniak

Gewicht
de und
sodann
ng mit
etrisch.
— Die
selsäure
ft. Die
ässt, in
it Salz-
Kiesel-
e zuzu-

hr fein
etzt so-
zur Ab-
h. Die
wird mit
ie Thon-
Filtrat
e Thon-
enthält,
nochmals
gefällt
ugefügt.
Thonerde
geschieht
ch, dass
übrigen

Zeolithen, das ungeglühte Mineral durch Salzsäure zersetzt.

28. **Olivin**, $SiO_4(MgFe)_2$. — Enthält meist Spuren von Nickel- und Manganoxydul, manchmal auch Kupfer und Zinn.

Zur Abscheidung der Kieselsäure verfährt man wie beim Mesotyp (Nr. 26); einen etwaigen Kupfer- und Zinngehalt entfernt man aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff; aus der (mittelst chlors. Kali) wieder oxydirten Flüssigkeit fällt man zuerst das Eisenoxyd (durch Kochen der nahezu neutralisirten Lösung mit essigs. Natron, oder durch bernsteins. Ammoniak), sodann aus der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit Mangan und Nickel mittelst Schwefelwasserstoff und zuletzt die Magnesia durch phosphors. Natron-Ammoniak.

29. **Feldspath**, Si_8O_8KAl.

a. *Bestimmung der Kieselsäure und Thonerde* (Eisenoxyd). — Das äusserst fein zerriebene und scharf getrocknete Mineral wird mit dem vierfachen Gewicht kohlens. Natron-Kalis innig gemengt, $^1/_4$ Stunde bei nach und nach verstärkter Glühhitze geschmolzen, der Tiegel noch heiss auf eine kalte Eisenplatte gesetzt und die dann leichter von den Tiegelwänden ablösbare, erkaltete Masse in einem bedeckten Becherglas nach und nach mit Salzsäure übersättigt. Nach völliger Zersetzung wird die Kieselsäure und Thonerde wie oben (Nr. 26 und 27) abgeschieden, bestimmt und geprüft. Enthielt der Feldspath Kalk, so

wird die Thonerde mit Ammoniak und sodann der Kalk mit oxals. Ammoniak ausgefällt.

b. *Bestimmung des Kalis (und Natrons).* — Man zersetzt eine zweite Portion des in einem Platinschälchen befindlichen und mit verd. Schwefelsäure übergossenen Mineralpulvers (nach Seite 228) durch die Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure in einem geeigneten Blei-Apparat, verdampft nach völliger Zersetzung zur Trockne und erhitzt mit conc. Schwefelsäure, bis alles Fluorsilicium und auch die überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Aus der Lösung des Rückstandes in verd. Salzsäure fällt man (nach Nr. 26 zu trennende) Thonerde und Eisenoxyd mit kohlens. Ammoniak aus und verdampft das Filtrat zur Trockne. Nach dem Verjagen des schwefels. Ammoniaks durch vorsichtiges Erhitzen (zuletzt in einer Atmosphäre von kohlens. Ammoniak, indem man ein Stückchen dieses Salzes in den glühenden Tiegel hält) wird das neutrale schwefels. Alkali gewogen. — Bei einem Natrongehalt trennt man dieses (nach Nr. 9) mittelst Platinchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure. Durch wiederholtes Glühen mit Salmiak gehen schwefels. Kali und Natron in leichter zu trennende Chlormetalle über.

Will man alle Bestandtheile des Minerals mit einer Portion bestimmen, so ist die Aufschliessung durch starkes Glühen mit dem 4—5fachen Gewicht Barythydrat oder 6 Th. kohlens. Baryt, oder mit einer genau gewogenen Menge von reinem kohlens. Kalk zu bewirken. Bei Anwendung von Baryt fällt

man diese Base aus der mit Salzsäure aufgeweichten Masse nach der Abscheidung der Kieselsäure durch (vorsichtig zugesetzte) verd. Schwefelsäure aus; oder man behandelt die gesinterte, mit Wasser zerriebene Masse, unter wiederholtem Abdampfen zur Trockne, mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak bis zur Bildung eines gleichförmigen weissen Pulvers und entzieht diesem durch Wasser die kohlens. Alkalien. — Bei der Aufschliessung mit Kalk ist es erforderlich, ein vollkommen geschmolzenes homogenes Product zu erhalten. Sie gelingt nur, wenn ein Ueberschuss von Kalk vermieden und eine sehr hohe Temperatur angewendet wird und ist in diesem Falle für alle Silicate brauchbar. Die erforderliche Menge des (reinen und wasserfreien) kohlens. Kalks beträgt für Feldspath 0,55 Th., für sehr kieselsäurereiche Verbindungen (Disthen) 0,75 Th., für Augit 0,35 Th., für Flaschenglas 0,20 Th. Man mischt das feingepulverte, vorher geglühte Silicat mit dem genau gewogenen kohlens. Kalk in dem (sehr kleinen und nicht über 4—5 Grm. schweren) Platintiegel aufs innigste, erhitzt zur Zersetzung zuerst über einer gewöhnlichen Lampe und schmilzt dann über einem hinreichend wirksamen Gebläse. Das Gewicht der geschmolzenen Masse muss der Summe der Gewichte des Silicates und des Aetzkalks gleich sein. Man zersetzt einen beliebigen gewogenen Theil derselben durch Salzsäure und verfährt weiter wie angegeben, indem man das Gewicht des zugesetzten, auf den verwendeten Theil des Schmelzproductes berechneten Kalks in Abrechnung

bringt. Die Aufschliessung der Alkalisilicate mit kohlens. Kalk wird erleichtert, wenn man dem letzteren $^1/_4$ seines Gewichts Salmiak zusetzt und das allmählig erhitzte Gemenge eine halbe Stunde lang heftig glüht. Oder man zersetzt das Mineral durch die Einwirkung starker Säuren bei höheren Temperaturen und unter höherem Druck. Man erhitzt das fein geschlämmte Mineral mit conc. Salzsäure oder mit einer Mischung von 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser (auf 1 Grm. des Minerals etwa 10 CC.) in einer zugeschmolzenen Glasröhre von schwerschmelzbarem Glas einige Stunden lang im Oel- oder Metallbade auf + 200°, wobei die Glasröhre in einen eisernen Cylinder (Flintenlauf) einzusenken und so zu disponiren ist, dass eine mögliche Explosion gefahrlos wird. — Bei dieser, auf alle Silicate anwendbaren Methode geht das in denselben enthaltene Eisenoxydul als solches in Lösung und kann direct bestimmt werden.

30. **Glas.** (Kiesels. Kalk und -Kali oder -Natron, öfters auch -Bleioxyd, etwas Eisen- und Manganoxyd, Thonerde, Magnesia enthaltend.)

Die Aufschliessung und die Bestimmung der Alkalien geschieht wie beim Feldspath (Nr. 29). Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man zuerst (nach Zusatz von Chlorwasser), Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde (nebst etwas Magnesia) durch Ammoniak, sodann den Kalk durch Oxalsäure und die Magnesia durch phosphors. Natron-Ammoniak. — Das Bleioxyd fällt man nach dem Abfiltriren der Kieselsäure durch Schwefelwasserstoff.

31. **Augit und Hornblende.** [Silicate von Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisen- und Manganoxydul: $SiO_3(CaMgFeMn)$.]

Die Aufschliessung des sehr fein geriebenen Minerals geschieht durch Schmelzen mit 4 Th. kohlens. Natronkali. Die geschmolzene Masse wird mit Salzsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zersetzt und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Aus dem mit Chlorwasser vermischten Filtrat fällt man Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd (nebst etwas Magnesia) durch Ammoniak, sodann in der abfiltrirten Flüssigkeit Kalk und Magnesia wie gewöhnlich. — Den Niederschlag durch Ammoniak löst man in Salzsäure, erhitzt zum Sieden, und fällt aus der mit vielem Wasser verdünnten und erkalteten Flüssigkeit Eisenoxyd und Thonerde durch allmäligen Zusatz von kohlens. Natron (wobei durch das entstehende doppeltkohlens. Salz Manganoxydul, Magnesia und Kalk gelöst bleiben). Das Manganoxydul fällt man sodann durch unterchlorigs. Natron; die übrigen Oxyde werden wie gewöhnlich getrennt. — Eisenoxyd und Thonerde können auch durch kohlens. Baryt ausgefällt werden.

32. **Bestimmung kleiner Titansäuremengen in Silicaten.**

Das Silicat wird durch Säuren (nach Nr. 26) oder durch Schmelzen mit kohlens. Alkali und Zerlegen des Schmelzproductes (nach Nr. 29) aufgeschlossen. Die Titansäure befindet sich dann zum kleineren Theil in der abgeschiedenen Kieselsäure,

zum grössern in dem durch Ammoniak erhaltenen Eisenoxyd- und Thonerde-Niederschlag. Die geglühte Kieselsäure wird durch Fluorwasserstoff und Schwefelsäure zerlegt, der dabei bleibende Rückstand mit dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag vereinigt und mit dem 6—8fachen Gewicht sauren schwefels. Kalis bis zur völligen Zersetzung und zuletzt bis zur möglichst vollständigen Verjagung der freien Schwefelsäure erhitzt. Die erkaltete Masse wird durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser gelöst und die, von etwa vorhandener Kieselsäure abfiltrirte, stark verd. Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, um alles Eisenoxyd in Oxydul überzuführen. Man erhitzt sie sodann, ohne den abgeschiedenen Schwefel vorher zu entfernen, etwa eine Stunde lang zum Kochen, während ein Kohlensäurestrom hindurch geleitet wird. Der Niederschlag, der erst, nachdem sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, zu sammeln und zu waschen ist, hinterlässt nach dem Glühen reine Titansäure.

33. **Knochenerde.** (Dreibasisch phosphors. Kalk und -Magnesia, nebst kohlens. Kalk und Fluorcalcium.)

Man löst die völlig weissgebrannte Knochenerde in Salzsäure, erhitzt einige Zeit, übersättigt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in möglichst wenig Salzsäure und fügt etwas essigs. Natron zu. (In der Regel bleiben hierbei Spuren von phosphors. Eisenoxyd, die man abfiltrirt und bestimmt; bei einem bedeutenderen weissen Niederschlag fügt man verdünnte Salzsäure zu, bis er aufgelöst ist.) Aus der

Lösung fällt man sogleich den Kalk durch oxals. Kali; die vom oxals. Kalk abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, wodurch der ganze Magnesiagehalt (nebst der ihm entsprechenden Phosphorsäure) ausgefällt wird. Aus dem Filtrat schlägt man den Rest der Phosphorsäure durch schwefels. Magnesia (Salmiak und Ammoniak) nieder.

Oder man erhitzt die Knochenerde, nebst 2 bis 3 Theilen reinem metallischen Zinn (Stanniol) mit mässig starker Salpetersäure bis zur völligen Oxydation, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Was das phosphors. Zinnoxyd mehr wiegt, als die aus dem Zinn berechnete Menge Zinnoxyd, ist Phosphorsäure. Im Filtrat bestimmt man Kalk und Magnesia wie gewöhnlich. — Genauer wird die Phosphorsäurebestimmung, wenn man das zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filtrum ausgewaschene phosphorsäurehaltige Zinnoxyd nebst dem Filtrum mit wenig Königswasser bis zur Lösung behandelt, die nicht filtrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt, hierauf mit überschüssigem Schwefelammonium einige Stunden digerirt, die Flüssigkeit von dem mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschenden Rückstand (fremde Metalle, unter Umständen auch Thonerde) abfiltrirt und aus dem Filtrat die Phosphorsäure nach Nr. 6 als phosphors. Magnesia-Ammoniak abscheidet.

Zur Bestimmung des Fluors verfährt man nach S. 219, oder man berechnet dasselbe aus dem Kalk, nach Abzug des kohlens. und (dreibasischen) phosphors. Kalks. — Zur Ermittelung der Menge der

Knochenerde in den Knochen werden letztere gereinigt, im zerkleinerten Zustande mit Wasser behandelt und dann bei 150° getrocknet. Eine Portion verwendet man zur Bestimmung der Kohlensäure, die andere wird eingeäschert.

34. **Aschen.** — Salze von Kali, Natron (Caesiumoxyd, Rubidiumoxyd, Lithion), Kalk (zuweilen Baryt, Strontian), Magnesia, Eisenoxyd (seltener Manganoxydul, Kupferoxyd und Thonerde) mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, (bisweilen auch Brom, Jod und Fluor) und Kieselsäure (sehr selten Borsäure).

Die Pflanzen- oder Thier-Substanz wird verkohlt und in der Muffel bis zum Verschwinden aller Kohle, ohne alles Umrühren, gelinde geglüht. Hat man die Substanz (oder nur einen Theil derselben) vorher bei 100° getrocknet und gewogen, so ergibt sich durch Wägen der Asche die Menge der unorganischen Bestandtheile. — Die erhaltene Asche wird zerrieben und in ein verschliessbares Glas gebracht.

a. *Kohlensäure.* — Sie wird mit einer besonderen Menge der Asche (oder auch mit der zur Ermittelung der Kieselsäure u. s. w. dienenden) durch Austreiben im Kohlensäureapparat bestimmt.

b. *Chlor.* — Man zersetzt eine besondere Menge der Asche mit Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist, und fällt aus dem sauren Filtrat das Chlor durch salpeters. Silber als Chlorsilber.

c. *Kieselsäure* und die *übrigen Bestandtheile.* — Eine etwas grössere Menge der Asche (4—5 Grm.)

wird mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden*). Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird gemessen oder gewogen. In einem (dem Gewicht oder Volum nach bekannten) Theil derselben bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum; in einem andern bestimmt man den Kalk, die Magnesia, das Eisenoxyd und die Phosphorsäure; in einem dritten die Alkalien.

Sind, wie dies bei Samenaschen der Fall ist, alle Basen oder doch bei weitem der grössere Theil derselben als phosphors. Salze vorhanden, so verfährt man genau wie bei der Analyse von Knochenerde; man übersättigt zuerst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure (Rückstand: phosphors. Eisenoxyd, $(PO_4)_2Fe_2$); man fällt alsdann den Kalk mit oxals. Kali; dann *einen Theil* der Phosphorsäure und *alle* Magnesia durch Zusatz von Ammoniak und den *Rest* der Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz. Bei Aschen, welche ärmer an Phosphorsäure sind, bleibt nach diesem Verfahren (nach der Ausfällung des Kalks durch Oxalsäure und darauf folgendem Uebersättigen mit Ammoniak) entweder *ein Theil* oder *alle* Magnesia in Auf-

*) Enthält die Asche — wie dies häufig der Fall ist — noch Kohle und Sand, so bleiben diese mit der Kieselsäure ungelöst zurück. Durch wiederholtes Auskochen mit verd. Kalilauge in einer Platinschale entzieht man die Kieselsäure; die Kohle und den Sand filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum ab; die Kieselsäure wird aus der alkalischen Lösung durch Verdampfen mit Salzsäure abgeschieden.

lösung; man bestimmt diesen gelöst gebliebenen Theil durch Fällung mit phosphors. Natron, oder — wenn man das Filtrat noch zur Bestimmung der Alkalien verwenden will — mit phosphors. Ammoniak. Enthält die Asche, neben Eisenoxyd und Phosphorsäure, auch Manganoxydul, so bestimmt man zuerst das vorhandene phosphors. Eisenoxyd (durch Uebersättigen mit Ammoniak und dann mit Essigsäure); der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt man ein bestimmtes Volum einer möglichst neutralen Auflösung von Eisenchlorid (von bekanntem Gehalt an Oxyd) zu und erhitzt zum Sieden. Aus dem Gewicht des mit heissem Wasser ausgewaschenen und geglühten Niederschlags erfährt man das der Phosphorsäure, indem man das zugesetzte Eisenoxyd abzieht und die Phosphorsäure hinzurechnet, welche als phosphors. Eisenoxyd vorhanden war. — In dem Filtrat, welches alles Manganoxydul, Kalk und Magnesia enthält, bestimmt man diese Oxyde alsdann wie gewöhnlich (Nr. 12). Zur Bestimmung der *Alkalien* versetzt man die Auflösung der Asche mit Oxalsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und — wenn noch Magnesia in Auflösung ist — auch mit phosphors. Ammoniak. Der Niederschlag wird (mit ammoniakhaltigem Wasser) ausgewaschen, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaks etwas verdampft und noch heiss mit essigs. Blei gefällt. Den Ueberschuss des zugesetzten Bleisalzes entfernt man (ohne zu filtriren) mit kohlens. Ammoniak und etwas freiem Ammoniak. Das Filtrat wird verdampft, die Ammoniaksalze durch gelindes Glühen verjagt und die

Alkalien als Chlormetalle gewogen. Ihre Trennung geschieht nach Nr. 9. Enthält die Asche *Jod*, so bestimmt man dieses in einer besonderen Menge, durch Ausfällung mittelst Palladiumauflösung; der schwarze Niederschlag, PdJ_2, wird nach 12 Stunden auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Der Fluorgehalt der Pflanzenaschen ist nicht bestimmbar.

35. **Mineralwasser.** (Salzsoolen, Meerwasser, Brunnenwasser.)

Bei der Analyse von Mineralwassern hat man auf folgende Stoffe Rücksicht zu nehmen:

A. *Säuren* (oder *Salzbilder*). — Kohlensäure (frei oder auch gebunden an Basen), Schwefelwasserstoff (frei oder auch als lösliches Schwefelmetall), Kieselsäure (Borsäure), Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Brom, Jod (Fluor), Salpetersäure, Huminsäuren (Quell- und Quellsatzsäure) und flüchtige organische Säuren.

B. *Basen*. — Kali, Natron, (Lithion, Caesium-, Rubidiumoxyd), Ammoniak, Magnesia, Kalk, (Baryt, Strontian), Eisen-, Manganoxydul, Thonerde; von schweren Metallen können in geringer Menge Kupfer, Blei, Thallium, Zink, Kobalt, Nickel, Zinn, Antimon, Arsen vorhanden sein.

Mineralwasser, welche neben freier Kohlensäure (und darin gelösten kohlens. alkalischen Erden) reich sind an Chlormetallen (oder schwefels. Salzen), werden *salinische Säuerlinge* genannt; sie geben beim Kochen einen Niederschlag, die abfiltrirte Flüssigkeit ist *neutral* und enthält, in der Regel, noch Kalk oder Magnesia

als lösliches Salz. *Alkalische Säuerlinge* enthalten ausserdem ein kohlens. Alkali, sie reagiren, nach längerem Kochen, alkalisch und das Filtrat enthält kein lösliches Kalk- oder Magnesiasalz. Mineralwasser, welche reich sind an kohlens. Eisenoxydul, werden auch *Stahlwasser*, schwefelwasserstoffhaltige werden *Schwefelwasser* genannt.

a. Man bestimmt das spec. Gew. in einem etwa 100 Grm. fassenden Fläschchen und erfährt hierdurch das Gewicht von 50, 100, 200 C.C. Wasser, die man für die weiteren Bestimmungen abmessen kann.

b. *Kohlensäure* (frei und gebunden). — Ein an der Quelle frisch geschöpftes bestimmtes Vol. Wasser wird mit einer frisch ausgekochten Mischung von Ammoniak und Chlorcalcium (oder Chlorbaryum) versetzt, die Flüssigkeit von dem Niederschlage, nachdem dieser krystallinisch geworden ist, durch ein Filtrum abgegossen, der Niederschlag rasch mit wenig Wasser abgewaschen und das Filtrum nebst Niederschlag hierauf wieder in den Kolben zurückgebracht, den man mit einem zum Aufsammeln und zur Bestimmung der Kohlensäure geeigneten Apparat verbindet. Statt der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak kann auch (ganz kohlensäurefreies) Kalkhydrat angewendet werden*). — Zieht man von der erhaltenen (und auf ein bestimmtes Gewicht Wasser berechneten) Kohlensäure-

*) 3 bis 4 Grm. desselben reichen für 200 C.C. eines Säuerlings vollkommen aus. Man bewahrt die abgewogenen Mengen in Glasröhrchen eingeschmolzen bis zum Augenblick des Bedarfes auf.

menge diejenige ab, welche beim Kochen des Wassers an Kalk, Magnesia und Eisenoxydul gebunden niederfällt und die man aus den Bestimmungen dieser Basen erfährt, so kennt man den Gehalt an *freier* Kohlensäure. Oder man bestimmt die freie Kohlensäure volumetrisch nach Nr. 41. — Durch Kochen des Wassers und Auffangen der sich entwickelnden Gase (über Quecksilber oder in einer luftleeren Röhre) erfährt man, nachdem man die Kohlensäure durch Kalihydrat weggenommen hat, ob noch andere Gase (Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenwasserstoff) darin aufgelöst sind.

c. *Schwefelwasserstoff* (frei und gebunden). — Man vermischt ein bestimmtes (nicht zu kleines) Volum des Mineralwassers mit etwas dünnem Stärkekleister und dann tropfenweise (aus dem graduirten Tropfglas) mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium von bestimmtem Gehalt (Nr. 45), bis die Farbe der blauen Jodstärke deutlich hervortritt. Ist das Wasser alkalisch, so wird es hierbei mit Essigsäure neutralisirt (oder mit Chlorbaryum versetzt); ist es heiss, so lässt man es vorher bei Luftabschluss erkalten. Aus dem verbrauchten Jod berechnet man den Schwefelwasserstoffgehalt: $J_2 : H_2S = 254 : 34$.

d. *Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.* — Man verdampft (etwa 200 — 300 Grm.) Wasser in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 150—200^0 und wiegt nach dem Erkalten. Zur Controle zersetzt man denselben vorsichtig mit

überschüssiger Schwefelsäure, verdampft zur Trockne, glüht und bestimmt das Gewicht der schwefels. Salze.

e. *Chlor* (Brom und Jod). — Man fällt das mit etwas Salpetersäure angesäuerte Wasser mit salpeters. Silber und bestimmt das Chlorsilber (Nr. 3). — Einen Brom- oder Jodgehalt sucht man zunächst in der Mutterlauge und bestimmt ihn mit grösseren Mengen von Wasser wie unten (in m.) angegeben.

f. *Schwefelsäure.* — Man fällt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser mit Chlorbaryum (Nr 1).

g. *Kohlens. Eisenoxydul*, *-Kalk* und *-Magnesia* (-Manganoxydul und Thonerde). — Man kocht eine grössere Menge Wasser (etwa 500—600 Grm.) in einem Kolben stundenlang, filtrirt, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt daraus das Eisenoxyd (und die Thonerde) mit Ammoniak, den Kalk durch oxals. Kali, die Magnesia durch phosphors. Natron. (Bei einem grösseren Gehalt an Mangan verfährt man nach Nr. 12).

h. *Kieselsäure* (und Totalmenge von *Eisenoxyd* und *alkalischen Erden*). — Man verdampft eine grössere Menge des mit Salzsäure angesäuerten Wassers zur Trockne und löst in verd. Salzsäure, wo die (auf einen Gehalt an schwefels. Baryt zu prüfende) Kieselsäure zurückbleibt. Im Filtrat bestimmt man das Eisenoxyd und die Totalmenge der alkalischen Erden wie oben.

i. *Alkalien.* — Man kocht das Wasser in einem Kolben auf etwa die Hälfte ein, vermischt mit Barytwasser, fällt das Filtrat mit kohlens. Ammoniak und

freiem Ammoniak, filtrirt, verdampft (wenn keine Chlorverbindungen zugegen sind, unter Zusatz von Salmiak) zur Trockne, wiegt den gelinde geglühten Rückstand und trennt Kali und Natron nach Nr. 9.

k. *Kohlens. Natron* (in alkalischen Säuerlingen). — Man kocht das Wasser längere Zeit, filtrirt und bestimmt in einem Theil des Filtrats den Chlorgehalt, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat; in dem andern bestimmt man den Chlorgehalt, nachdem man mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdunstet, gelinde geglüht und wieder in Wasser gelöst hat. Aus der Differenz im Gewicht des Chlorsilbers berechnet man das kohlens. Natron: $2AgCl : CO_3Na_2 = 287 : 106$.

l. *Kalk* und *Magnesia* (als lösliche Salze in salinischen Säuerlingen). — Man fällt den Kalk als oxals. Kalk und dann die Magnesia als phosphors. Ammoniak-Magnesia aus dem Wasser, welches man durch längeres Kochen von den kohlens. alkalischen Erden (wie in g.) befreit hat.

Zu den folgenden Bestimmungen sind in der Regel grössere Quantitäten des Wassers erforderlich.

m. *Brom* und *Jod.* — Man verdampft mindestens 10 bis 20 Liter unter allmähligem Zusatz von kohlens. Natron bis zur stark alkalischen Reaction zur Trockne, extrahirt den Rückstand in der Siedehitze 6 bis 8 mal mit 90 procent. Weingeist, destillirt die vereinigten Auszüge, behandelt das zurückbleibende Salz, wenn dessen Menge beträchtlich ist, nochmals in derselben Weise, glüht schliesslich das erhaltene Gemenge von Chlor-, Brom- oder Jodmetall zur Zerstörung orga-

nischer Substanzen schwach im bedeckten Tiegel und verdünnt die filtrirte wässrige Lösung zu einem bestimmten Volum. Einen gemessenen Theil derselben verwendet man zur Prüfung auf Brom und Jod, den Rest im Falle ihrer Anwesenheit zur Bestimmung nach S. 213 oder volumetrisch nach Nr. 47.

n. *Manganoxydul*, *Nickeloxydul*, *Kobaltoxydul*, *Zinkoxyd.* — 20 bis 40 Liter des Wassers werden mit Salzsäure verdampft, der Rückstand in Salzsäure wieder aufgenommen und die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff (bei bedeutendem Eisengehalt nach vorläufiger Reduction durch schweflige Säure) übersättigt. Man filtrirt nach längerer Ruhe den abgeschiedenen Niederschlag (der neben Schwefel Blei, Kupfer und wenigstens einen Theil des Arsens, Zinns und Antimons als Schwefelmetalle enthalten kann) ab, versetzt das Filtrat in einem verschliessbaren Kolben mit überschüssigem Ammoniak und einer genügenden Menge von Schwefelammonium, giesst die Flüssigkeit, wenn sie sich geklärt und eine rein gelbe Farbe angenommen hat, durch ein Filtrum ab, und wäscht den Niederschlag zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filtrum mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Strontians, Baryts und Lithions. Der Niederschlag wird in heisser Salzsäure gelöst, und die Lösung zur Nachweisung und Bestimmung des Mangans und Zinks nach S. 76 weiter behandelt. Den in heisser verd. Salzsäure unlöslichen Theil des Niederschlags verwendet man zur Prüfung auf Kobalt und Nickel.

o. *Baryt* und *Strontian.* — Die von allen Schwermetallen befreite Flüssigkeit (von n) wird nun mit kohlens. Ammoniak, unter Zusatz von Ammoniak und Salmiak gefällt, der krystallinisch gewordene Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und in reiner Salpetersäure gelöst. Man verdampft die Lösung, extrahirt den scharfgetrockneten Rückstand vollständig mit einer Mischung gleicher Volume von wasserfreiem Alkohol und Aether, und verwandelt das zurückbleibende Baryt- oder Strontiansalz zur Bestimmung in schwefels. Salz (war aus dem Niederschlag der kohlens. Salze nicht alles Schwefelammonium ausgewaschen, so kann der Rückstand schon etwas schwefels. Baryt enthalten). Sind beide vorhanden, so geschieht die Trennung nach S. 282. Bei bedeutenderem Gehalt an einer dieser alkalischen Erden ist der durch Fällung erhaltene Kalk (bei g, h, l) nach dem Glühen in gleicher Weise zu behandeln. Die ganze Menge des Baryts bleibt übrigens in der Regel als schwefels. Salz bei dem in Salzsäure unlöslichen Antheil (h) zurück.

p. *Lithion.* — Man verdampft das Filtrat der kohlens. alkalischen Erden (von o) zur Trockne, verjagt den Salmiak durch Erhitzen und scheidet Magnesia wie unter i angegeben ab. — Aus der conc. Lösung der reinen alkalischen Chlormetalle fällt man durch Zusatz von starkem Alkohol den grössten Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums, verdampft das Filtrat und bestimmt das Lithion als phosphors. Salz, PO_4Li_3, (nach S. 4). Oder man extrahirt die reinen

wasserfreien Chlormetalle wiederholt und bis zur völligen Lösung des Chlorlithiums mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether, destillirt die Lösung, behandelt den eingetrockneten Rückstand nochmals in gleicher Weise und wiegt den aus Chlorlithium mit wenig Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Abdampfrückstand dieses Auszugs nach gelindem Glühen. Man löst denselben dann in Wasser, bestimmt den Chlorgehalt durch Fällen mit salpeters. Silber und in dem Filtrat, nach Abscheidung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, das Chlorkalium durch Platinchlorid. Der so für das Chlorkalium gefundene Werth, vom Gesammtgewicht der Chlormetalle abgezogen, gibt das Gewicht A = x Chlorlithium + y Chlornatrium; die dem Chlorkalium entsprechende Menge Chlorsilber, vom Gesammtgewicht des Chlorsilbers abgezogen, den Werth B, woraus sich nach der Formel x = 1,0823 B — 2,6525 A das Chlorlithium berechnet.

q. *Caesium*, *Rubidium* und *Thallium* sind in der Mutterlauge des Wassers nach dem S. 7 u. 90 angegebenen Verfahren aufzusuchen. *Borsäure* findet man durch Eindampfen des mit etwas kohlens. Natron versetzten Wassers, Ansäuren mit Salzsäure und Eintauchen von Curcumapapier.

r. *Ammoniak.* — Der sehr geringe Ammoniakgehalt natürlicher Wässer wird, nach der Abscheidung mit Kalihydrat, volumetrisch (nach Nr. 39) oder durch Verwandlung in Platinsalmiak bestimmt. Bei Säuerlingen, die reich an kohlens. alkalischen Erden sind,

ist die Destillation mit Kalilauge (wegen des abgeschiedenen, heftiges Stossen verursachenden Niederschlags) nicht ausführbar. Man destillirt in solchen Fällen $^2/_5$ des Wassers in eine etwas Salzsäure enthaltende, mit dem Kolben verbundene *Woulf*'sche Flasche ab, und verfährt mit der sauren Lösung nach Nr. 4. b.

s. Zur Aufsuchung eines Gehaltes an *Arsen*, *Zinn*, *Antimon* und anderer in kleinen Mengen vorhandenen Metalle löst man eine grössere Menge des ocherartigen Absatzes vollkommen in Salzsäure, kocht mit schwefliger Säure und übersättigt mit Schwefelwasserstoff, oder man prüft auf Arsen im *Marsh*'schen Apparat. Zur Bestimmung des Arsens, Antimons und Zinns, wenn dieselben in erheblicher Menge vorhanden sind, kann der bei der Extraction des Broms (m) gebliebene Rückstand des mit kohlens. Natron verdampften Wassers dienen. In den Sintern oder ocherartigen Absätzen, welche die Säuerlinge bei Luftzutritt oder beim Erhitzen bilden, können ferner *schwefels. Baryt* und *Strontian*, sowie die *kohlens. Salze* dieser Basen enthalten sein. In denselben hat man auch *Thonerde*, *Fluor* und *Phosphorsäure* aufzusuchen.

t. *Salpetersäure*. — Man concentrirt ein gemessenes Volum (3—4 Liter) des Wassers durch Verdampfen, fällt die alkalischen Erden durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Natron aus und bringt das Filtrat nebst dem Waschwasser im Wasserbad zur Trockne. Der trockene Salzrückstand, welcher die ganze Menge der Salpetersäure als salpeters. Natron enthält, wird mit

feinzertheiltem metallischem Kupfer (durch Reduction von Kupferoxyd mittelst Wasserstoff erhalten) gemischt in eine etwas lange Verbrennungsröhre gefüllt und damit weiter wie bei ber Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen verfahren; das durch Glühen der Mischung entwickelte Stickgas wird schliesslich gemessen. 1 C. C. Stickstoff wiegt bei 0° und 760 Mm. 0,001256 Grm. und entspricht 0,00565 Grm. Salpetersäure, NO_3H. — Einfacher ist es zur Bestimmung der Salpetersäure die alkalische Flüssigkeit zu verwenden, aus welcher (nach r) der Ammoniakgehalt entfernt ist. Dieselbe wird, nach dem Einengen auf ein kleineres Volum, in einer Retorte mit aufrecht stehendem Halse mehrere Stunden lang in der Art mit aufeinander gelegten Streifen von blankem Zink- und Eisenblech erwärmt, dass der sich entwickelnde Wasserstoff durch normale Schwefelsäure tritt. Schliesslich destillirt man von dem mit reinem Wasser verd. Rückstand etwa die Hälfte ab, indem man das ammoniakhaltige Destillat ebenfalls in der titrirten Säure auffängt. Aus dem Ammoniakgehalt der letzteren berechnet man die äquiv. Menge der Salpetersäure.

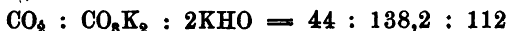
u. *Organische Materien.* — Bei dem Gehalt an organischen Materien bräunt sich der Verdampfungsrückstand des Wassers beim stärkeren Erhitzen. Zur Entdeckung von Huminsäuren kocht man den ocherartigen Absatz stundenlang mit Kali und versetzt das mit Essigsäure übersättigte Filtrat mit essigs. Kupferoxyd, wodurch Quellsatzsäure gefällt wird; gibt die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim Erwärmen mit

kohlens. Ammoniak einen neuen Niederschlag, so ist Quellsäure vorhanden. — Flüchtige organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) sind in der Mutterlauge durch Destillation mit Schwefelsäure (nach Ausfällung des Chlors mit schwefels. Silber) aufzusuchen und zu bestimmen. — Zur vergleichenden Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwässern versetzt man 0,5 Liter des zu prüfenden Wassers mit 1 Grm. reiner Schwefelsäure, erhitzt auf 70° und tropft eine Auflösung von übermangans. Kali (1 Grm. in 1 Liter enthaltend) bis zur bleibenden röthlichen Färbung zu. Gutes Trinkwasser erfordert für 1 Liter 1 bis 6 C. C. dieser Lösung.

36. **Kohlensäure-Bestimmung**, *angewendet auf die Prüfung der Potasche und der Soda, der Säuren und des Braunsteins.*

Eine energische Säure entwickelt aus einem einfach kohlens. Salze ein Mol. Kohlensäure, aus einem zweifach kohlens. Salze zwei Mol. Kohlensäure.

a. *Alkalimetrie.* — Die Menge des in der Potasche oder Soda enthaltenen reinen kohlens. oder des diesem entsprechenden kaustischen Alkalis kann mithin bestimmt werden, indem man eine gewogene Probe im Kohlensäure-Apparat (mit zwei Kölbchen) durch überschüssige Schwefelsäure zersetzt, die Kohlensäure zuerst durch gelindes Erwärmen und nach dem Wiedererkalten des Apparats durch Aussaugen völlig entfernt und den Gewichtsverlust ermittelt:



$$CO_2 : CO_3K_2 : 2KHO = 44 : 138,2 : 112$$



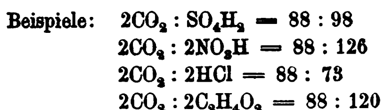
$$CO_2 : CO_3Na_2 : 2NaHO = 44 : 106 : 80.$$

Nimmt man 6,28 Grm. Potasche, 4,82 Grm. Soda und dividirt die Anzahl der Centigramme von entwickelter Kohlensäure mit 2, so erhält man die Procente an kohlens. Alkali.

Der Wassergehalt der Probe wird, vor der Kohlensäurebestimmung, durch Glühen ermittelt.

Neben dem kohlens. Salz vorhandenes ätzendes Alkali erkennt man (bei Abwesenheit von Schwefelmetall) daran, dass die Auflösung, nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum, alkalisch reagirt und dann durch Einleiten von Kohlensäure eine Fällung von kohlens. Baryt gibt. Eine kaustisches Natron enthaltende Soda erhitzt man, vor der Probe auf ihren Gehalt, mit etwas kohlens. Ammoniak bis zur Austreibung von allem Wasser und Ammoniak und bestimmt dann die Kohlensäure wie oben. Ein Gehalt von Schwefelnatrium oder unterschwefligs. Natron wird durch Zusatz von etwas chroms. Kali vor der Probe zerstört.

b. *Acidimetrie.* — In derselben Weise wird der Gehalt einer wässrigen Säure an wasserfreier oder Säurehydrat bestimmt, indem man ein bestimmtes Gewicht derselben mit einem Ueberschuss von reinem doppelt kohlens. Natron im Kohlensäureapparat zusammenbringt. Aus dem Gewicht der entwickelten Kohlensäure (deren völliges Entweichen durch Erwärmen auf 50—60^0 und Aussaugen bewirkt wird) berechnet man die Menge der vorhandenen Säure.



Beispiele: $2CO_2 : SO_4H_2 = 88 : 98$
$2CO_2 : 2NO_3H = 88 : 126$
$2CO_2 : 2HCl = 88 : 73$
$2CO_2 : 2C_2H_4O_2 = 88 : 120$

Nimmt man von Schwefelsäure 1,114, von Salpetersäure 1,43, von Salzsäure 0,83, von Essigsäure 1,36 Grm. zu dieser Bestimmung, so drückt die Anzahl von Centigrammen, welche man als Verlust durch das Entweichen der Kohlensäure findet, den Procentgehalt der wässrigen Säure an Säurehydrat aus. Bei stark verdünnten Säuren, wie bei Essig, nimmt man zweckmässig das 40—60fache des obigen Gewichts.

c. *Braunsteinprobe.* — Mangansuperoxyd wirkt nicht auf oxals. Salze ein, zerlegt sich dagegen mit freier Oxalsäure vollständig in Kohlensäure und Manganoxydul, wenn eine zur Bildung von Manganoxydulsalz hinreichende Menge von Schwefelsäure zugegen ist*). Wird die gebildete Kohlensäure gewogen, so ergibt sich aus dem Gewichte derselben das des zersetzten Mangansuperoxyds.

Die Prüfung des Braunsteins geht die Ermittelung seines Feuchtigkeitsgehaltes durch anhaltendes Trocknen bei 100—120° voraus. Sodann werden etwa 3 Grm. der sehr fein gepulverten und getrockneten Probe nebst 7,5 Grm. neutralem oxals. Alkali und etwas Wasser (in einem Kohlensäureapparat mit zwei Kölbchen) mit Schwefelsäure zusammengebracht und nach vollendeter Zersetzung die weggegangene

---

*) $MnO_2 + SO_4H_2 + C_2H_2O_4 = SO_4Mn + 2H_2O + 2CO_2$.

und durch Aussaugen völlig entfernte Kohlensäure durch den Gewichtsverlust des erkalteten Apparats ermittelt. — Oder man zersetzt den Braunstein (durch Oxalsäure mit verd. Schwefelsäure) in einem Kölbchen, das mit einer Eingussröhre versehen ist, welche an ihrem unten ausgezogenen Ende aufwärts gebogen ist und unter eine Schicht Quecksilber taucht. Die entwickelte und nach völliger Zersetzung des Braunsteins zuerst durch Kochen, dann durch Durchsaugen von Luft auszutreibende Kohlensäure wird durch einen Trockenapparat (Schwefelsäure und Chlorcalcium) von Wasser befreit und in einem mit starker Kalilauge gefüllten, gewogenen Kugelapparate aufgefangen, dessen Gewichtszunahme dann zu bestimmen ist: $2CO_2 : MnO_2 = 88 : 87$. Hat man genau 2,93 Grm. Braunstein genommen, so erhält man die Procente an Superoxyd, wenn man das Gewicht der Kohlensäure (in Centigrammen) durch 3 dividirt. — Guter Braunstein ist krystallinisch und gibt ein schwarzes Pulver; nach dem Trocknen entwickelt er kein oder nur wenig Wasser.

B. Volumetrische Analyse.

Durch die Gewichts-Analyse wird die Menge eines Körpers in der Art bestimmt, dass man denselben durch stets im Ueberschuss zugesetzte Reagentien in wägbarer Form abscheidet oder in ebenfalls wägbare Verbindungen überführt, welche in bekanntem Gewichtsverhältniss zu ihm stehen. Die Bestimmungen auf nassem Wege, welche man unter der volumetrischen

Analyse zusammenfasst, gründen sich dagegen auf das doppelte Princip:

1) nur die zur Bestimmung (zur Vollendung einer Reaction) gerade erforderlichen Mengen von Reagens anzuwenden und diese zu ermitteln, und

2) zur Bestimmung dieser Menge, an die Stelle der Wägung, unter Anwendung von Lösungen von bekanntem Gehalt, eine Messung des verbrauchten Volums zu setzen.

Anwendbar sind diese Principien, wenn der Punkt der vollendeten Reaction sich durch eine in der Flüssigkeit selbst auftretende Erscheinung (Entstehen, Verschwinden oder Aenderung einer Farbe, Bildung oder Verschwinden eines Niederschlags) mit Sicherheit erkennen lässt.

Die gebräuchliche Maasseinheit ist das Cubikcentimeter (C. C.) = 1 Grm. Wasser bei + 4° C. Die Messgefässe sind für grössere Mengen Cylinder oder Flaschen, auf ihrer Aussenseite mit einer dem C.C. oder dessen Multiplen entsprechenden Theilung versehen. Für kleinere Mengen eben so graduirte Saugröhren (Pipetten) und Tropfgläser (Büretten), letztere mit seitlicher Ausgussröhre oder mit Quetschhahn und Abflussröhre.

Die Lösungen der Reagentien werden, wenn haltbar, in einem bestimmten Verhältniss bereitet, oder wenn veränderlich, in willkürlicher (nicht zu grosser) Concentration angewendet und dann vor jeder Versuchsreihe auf ihren Werth geprüft. (Man bezeichnet

letzteren als Titre, die Lösungen selbst als normale oder titrirte.)

Bei der Bestimmung selbst kommen zwei verschiedene Verfahrungsweisen in Anwendung:

1) das Reagens gibt mit dem zu bestimmenden Körper selbst eine deutliche Endreaction und wird dann direct gemessen;

2) das Reagens gibt nicht mit dem zu bestimmenden, wohl aber mit einem dritten, in ähnlicher Weise wirkenden Körper eine scharfe Endreaction. Man bringt alsdann die zu bestimmende Substanz mit einem gemessenen Ueberschuss des ersten Reagens in Berührung und bestimmt den unverändert gebliebenen Antheil des letzteren mittelst dieses dritten Körpers (Zurücktitriren oder Restanalyse).

37. **Alkalimetrie.** (Bestimmung des Gehalts der Potasche, Soda oder wässrigen Ammoniaks an kohlens. oder ätzendem Alkali.) — Dieselbe beruht auf der Eigenschaft der Alkalien, mit energischen Säuren (Schwefelsäure oder Oxalsäure) neutral reagirende Salze zu bilden und auf der des violetten Lackmusfarbstoffs, durch reine und kohlens. Alkalien blau, durch Kohlensäure weinroth und durch energische Säuren hellroth gefärbt zu werden.

a. *Bestimmung durch directe Sättigung.* — Zur Bereitung der Probesäure verdünnt man etwa 70 Grm. englische Schwefelsäure mit 600 Grm. Wasser und bestimmt wie viel (dem Volumen nach) von der erkalteten Mischung nöthig ist, um 5,3 Grm. (= $^1/_{10}$ Aeq.) reinen wasserfreien kohlens. Natrons zu sättigen. Man

löst 5,3 Grm. frisch geglühtes kohlens. Natron in wenig Wasser, erhitzt diese mit wenig Lackmustinctur blaugefärbte Lösung in einem Kolben zum Sieden und setzt die Säure aus dem Tropfglase zu. Sobald ungefähr $^{11}/_{20}$ des kohlens. Natrons gesättigt sind, nimmt die Flüssigkeit eine violettrothe Farbe an, die aber, auch bei dem weitern und zuletzt tropfenweisen Zusatz von Säure durch Kochen immer wieder in reines Blau übergeht, bis alles Natron gesättigt und ein Tropfen überschüssiger Schwefelsäure zugegeben worden ist. Sie ändert sich dann plötzlich von blau in hellroth um. Man bestimmt nun das Volum der verbrauchten Säure und verdünnt dieselbe zuerst nur annähernd. Waren z. B. 37 C. C. erforderlich, so werden je 100 C. C. derselben durch Wasserzusatz auf 250 C. C. gebracht und der Versuch wiederholt. Hatte man nun 90 C. C. zur Sättigung nothwendig, so müssen je 90 Vol. der Säure zu 100 Vol. werden; man misst also das Ganze, verdünnt es mit Wasser zum berechneten Volum und controlirt durch einen neuen Versuch die Richtigkeit der Mischung. Man bewahrt diese Probesäure in einem wohlverschlossenen Gefässe.

Oder man löst 63 Grm. durch Umkrystallisiren gereinigte, lufttrockene Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, in Wasser und verdünnt (bei 17⁰,5 C.) auf 1000 C. C.

1000 C.C. jeder dieser beiden Probe-Säuren enthalten ein Gramm-Aequivalent (ein Aequivalent = $^1/_2$ Mol. in Grammen ausgedrückt) der Säure; jeder C. C. enthält mithin ein Milligramm-Aequivalent (0,049

SO_4H_2; 0,063 $C_2H_2O_4 + 2H_2O$) und sättigt ein Milligramm-Aequivalent kohlens. oder kaustischen Alkalis; also:

1.		2.		3.
0,053 CO_3Na_2	oder	0,031 Na_2O	oder	0,040 NaHO
0,0691 CO_3K_2	„	0,0471 K_2O	„	0,056 KHO
		0,017 NH_3.		

Bei einem willkürlich genommenen Gewicht der Probe gibt mithin die Anzahl der verbrauchten C. C. Säure mit der Menge der ersten Reihe multiplicirt den Gehalt an kohlens. Salz, mit denen der zweiten Reihe den Gehalt an wasserfreiem kaustischen Alkali, mit denen der dritten Reihe den Gehalt an Alkalihydrat. Wendet man zur Sättigung das 100fache des angegebenen Milligramm-Aequivalentes, also 5,3 Grm. kohlens. Natron, 6,91 kohlens. Kali an, so erfordern diese, im Zustande der Reinheit, 100 C. C. Probesäure und die Zahl der verbrauchten C. C. gibt direct den Procentgehalt an kohlens. Salz, oder bei Anwendung von 3,1 (bezw. 4,0) Grm. kohlens. Natron und 4,71 (bezw. 5,6) Grm. kohlens. Kali den Gehalt an ätzendem Alkali oder Alkalihydrat. — Dasselbe gilt, wenn (wie gewöhnlich) die Bürette 50 C. C. enthält und in 100 halbe C. C. (Raumtheile) getheilt ist, für die Anwendung der 50fachen Menge der obigen Milligramm-Aequivalente, wo die Zahl der verbrauchten Raumtheile dem Procentgehalt entspricht.

b. *Durch Uebersättigen und Zurücktitriren.* — Man versetzt die durch Lackmus gefärbte Lösung des Alkalis mit der Probesäure, bis erstere nahezu neu-

tralisirt und zwiebelroth ist, erhitzt sodann zum Sieden und fügt einen geringen Ueberschuss (5 — 10 C. C.) der Probesäure zu. Die heisse, durch Schütteln und Aussaugen mittelst einer Glasröhre ganz von Kohlensäure befreite Flüssigkeit neutralisirt man mittelst des genau titrirten Probenatrons (Nr. 38), bis die Lackmusfarbe aus Roth in Blau umschlägt. Da sich Probesäure und Probenatron Volum für Volum sättigen, so hat man einfach das verbrauchte Volum des letzteren von dem Volum der angewendeten Probesäure abzuziehen und aus dem Rest das Alkali zu berechnen.

38. **Acidimetrie.** (Bestimmung des Gehalts einer Säure.) — Die acidimetrische Methode beruht auf demselben Princip wie die alkalimetrische.

Zum Probealkali nimmt man eine Lösung von kaustischem (ganz kohlensäurefreiem) Natron, die so titrirt ist, das 100 C. C. derselben genau 100 C. C. Probesäure (Nr. 37) sättigen. Jeder C. C. derselben entspricht einem Milligramm-Aequivalent einer jeden Säure (0,049 Grm. SO_4H_2; 0,063 NO_3H; 0,0365 HCl u. s. w.*). Die zu prüfende Säure wird am besten in mehrfacher Menge gewogen und zu einem bestimmten Volum verdünnt; z. B. 5 × 4,9 Grm. Schwefelsäure u. s. w. werden mit Wasser bis zum Volum von 250 C. C. vermischt und hiervon zu

*) Man bewahrt das Probenatron in einer Flasche auf, in deren Kork eine Chlorcalciumröhre steckt, welche mit einem Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt ist; die nach aussen offene, dünne Glasröhre lässt die Luft frei zutreten, während ihr Kohlensäuregehalt in dem Gemenge bleibt.

jedem Versuch 50 C. C. angewendet. Die Säure wird mit einigen Tropfen Lackmustinctur gefärbt, erhitzt und nun von dem Probenatron so lange (und am genauesten zuletzt aus einer in $^1/_{10}$ C. C. getheilten Bürette) unter Umschütteln zugesetzt, bis die Farbe plötzlich aus dem Violett in klares Blau übergeht. Die verbrauchten C. C. des Probenatrons geben unmittelbar den Procentgehalt an Säure.

39. **Bestimmung des Ammoniaks in natürlichen Wässern.** — Man giesst in einen 2 Liter fassenden Kolben, in dessen Kork eine Trichterröhre und eine gebogene mindestens 1 Centimeter weite, mit einem Kühlapparat verbundene Ableitungsröhre eingesetzt ist, 900 C. C. des zu prüfenden Wassers ein, setzt eine Lösung von etwa 1 Grm. frisch geglühtem Kalihydrat (zur Zersetzung der Ammoniaksalze und zur Bindung der Kohlensäure) zu, spült die Trichterröhre mit 100 C. C. des Wassers nach und verbindet das untere Ende der Kühlröhre luftdicht mit einer Woulf-schen Flasche, die ein genau gemessenes Volum (10 C. C.) normaler Schwefelsäure enthält. Wenn hierauf $^2/_5$ der Flüssigkeit abdestillirt worden sind (wobei stürmisches Aufkochen durch Einlegen einer Platinspirale vermieden wird), so findet sich alles Ammoniak im Destillat. Man bestimmt nach Zusatz einiger Tropfen möglichst neutraler Lackmustinktur die überschüssige Schwefelsäure, indem man zehntel-normale Natronlauge so lange vorsichtig zutropft, bis die gut zu mischende Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse eine bläuliche (in kurzer Zeit wieder ver-

schwindende) Färbung zeigt. Jeder C. C. der normalen Schwefelsäure, der durch das Destillat gesättigt wurde, entspricht 0,017 Grm. Ammoniak. — Das Verhältniss der zehntelnormalen Natronlauge zur normalen Schwefelsäure ist vor dem Versuch nochmals sorgfältig festzustellen.

40. **Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft.** — Der Kohlensäuregehalt der atmosphärischen (normalen, confinirten, ausgeathmeten) Luft lässt sich mit grosser Genauigkeit so bestimmen, dass man ein bekanntes Volum derselben mit einem gemessenen überschüssigen Volum von titrirtem Kalkwasser zusammenbringt und nach der Absorption der Kohlensäure den Rest des freien Kalks ermittelt. Aus dem verschwundenen Antheil desselben ergibt sich die proportionale Menge Kohlensäure.

Die erforderliche (nur kurze Zeit aufzubewahrende) Probeflüssigkeit wird durch Auflösen von 2,864 Grm. reiner, krystallisirter, lufttrockner Oxalsäure in Wasser und Verdünnen zum Volum von 1000 C. C. erhalten. Jeder C. C. derselben ist äquivalent 0,001 Grm. Kohlensäure. Das anzuwendende Kalkwasser ist zu jedem einzelnen Versuch mittelst dieser Lösung zu prüfen.

Zum Aufsammeln der Luft wendet man eine Flasche an, deren Mündung oben abgeschliffen und deren Capacität (3 — 6 Liter) genau bekannt ist. Wenn diese, sorgfältig getrocknete, Flasche die Temperatur des Raumes, worin die Luft geschöpft werden soll, angenommen hat, so füllt man sie durch oft

wiederholtes Einblasen mit einem Blasebalg, lässt sodann 50 C. C. Kalkwasser mittelst einer bis auf den Boden der Flasche eingesenkten Pipette einfliessen und verschliesst sie sogleich luftdicht mit einer geschliffenen und festzubindenden Glasplatte oder mit einer Kautschukplatte. Temperatur und Barometerstand werden notirt und die Flasche dann unter öfterem Umschütteln mindestens 6 Stunden sich selbst überlassen, damit der gebildete kohlens. Kalk aus dem amorphen, in Wasser mit alkalischer Reaction etwas löslichen Zustand in den krystallinischen unlöslichen übergeht.

Man bestimmt unterdessen, wie viel C. C. der normalen Oxalsäure erfordert werden, um 50 C. C. des Kalkwassers so vollständig zu neutralisiren, dass ein Tropfen desselben auf Curcumapapier keinen dunkeln Fleck mehr erzeugt (bei gutem Kalkwasser zwischen 45 und 52 C. C.). Den gesammten flüssigen Inhalt der Flasche entleert man schliesslich in ein enges, hohes Gefäss und bestimmt in einem gemessenen Theil desselben den Rest von freiem Kalk. — Zur Berechnung des Kohlensäuregehalts ist das angewandte Luftvolum nach Abzug des Volums des zugesetzten Kalkwassers, auf die Temperatur 0° C. und 0,760 M. Barometerstand zu reduciren: 1 Milligramm Kohlensäure nimmt unter diesen Umständen den Raum von 0,503 C. C. ein.

Beispiel. Temp. + 11° C.: Druck 0,7607 M.
Capacität der Flasche 2792 C. C.
Zugesetztes Kalkwasser 50 C. C.

Angewandte Luft 2742 C. C. von 11° C. und 0,7607 M.
entsprechend 2638 C. C. von 0° C. und 0,7600 M.
50 C. C. des frischen Kalkwassers erforderten 52,15 C. C. Oxalsäure.
25 C. C. des Kalkwassers aus der Flasche 24,95 C. C.

Folglich sind 52,15 — 49,9 = 2,25 C. C. Oxalsäure das Aequivalent der vorhandenen Kohlensäure; diese beträgt demnach in

2638 C. C. Luft 0,00225 Grm. = 1,13 C. C.
10000 C. C. Luft 0,00853 Grm. = 4,29 C. C.

Statt des Kalkwassers dient zweckmässig zu der vorstehenden Kohlensäurebestimmung auch reines Barytwasser von bekannter, mittelst der normalen Oxalsäure festgestellter Concentration.

41. Bestimmung des Gehalts an freier Kohlensäure im Trinkwasser.

Die Bestimmung der in Trink- und Mineralwässern enthaltenen freien (nicht in der Form neutraler kohlens. Salze vorhandenen) Kohlensäure lässt sich ebenfalls nach dem in Nr. 40 angewandten Princip ausführen, wenn man den Fehler beseitigt, welcher aus der Anwesenheit der Magnesiasalze und derjenigen Alkalisalze hervorgeht, deren Säuren mit Kalk unlösliche Salze bilden. — Aetzkalk setzt sich mit kohlens. oder phosphors. Alkali z. B. so um, dass kohlens. oder phosphors. Kalk und Aetzkali gebildet werden. Zusatz von Oxalsäure verwandelt dann das Aetzkali in oxals. Salz, und dieses reagirt auf den schon gefällten kohlens. Kalk, wodurch oxals. Kalk und alkalisch reagirendes kohlens. Kali entstehen. Es ist einleuchtend, dass dieser Vorgang sich wiederholen muss,

so lange noch kohlens. Kalk in der Flüssigkeit enthalten ist und somit (da die Oxalsäure bis zur Elimination aller Kohlensäure zuzusetzen wäre) die volumetrische Bestimmung unmöglich machen würde. Auch die oxals. Magnesia setzt sich mit dem gefällten kohlens. Kalk zu oxals. Kalk und alkalisch reagirender kohlens. Magnesia um. Man entfernt diesen störenden Einfluss durch Zusatz von Chlorcalcium, das sich mit den genannten oxals. Salzen sogleich zu oxals. Kalk und neutral reagirenden Chlormetallen zerlegt. — Da die Magnesia überdies aus ihren Salzen durch Kalkwasser sogleich gefällt und durch Oxalsäure nur schwierig und langsam neutralisirt wird, so ist dem Wasser ein Ammoniaksalz zuzusetzen, um die Fällung derselben zu verhindern. Das Verfahren ist demnach folgendes:

Zu 100 C. C. des zu prüfenden Wassers werden in einem gut verschliessbaren Glase 3 C. C. einer nahezu gesättigten Lösung von Chlorcalcium und 2 C. C. einer gesättigten Salmiaklösung, sowie 45 C. C. Kalkwasser gegeben und die 150 C. C. betragende Mischung 12 Stunden lang unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nachdem sodann das Verhältniss zwischen dem angewandten Kalkwasser und der Normaloxalsäure (wie in Nr. 40) bestimmt worden ist, werden zuerst 50 C. C. mit derselben, wie in Nr. 40, titrirt, um annähernd das erforderliche Volum der Oxalsäure zu bestimmen und der Versuch dann mit 50 C. C. wiederholt, um ein genaueres Resultat zu

erhalten. Der so gefundene Werth ist zur Berechnung auf 100 C. C. des Wassers zu verdreifachen.

Beispiel:	100 C. C.	Brunnenwasser	= 150 C. C.
	3 C. C.	Chlorcalciumlösung	
	2 C. C.	Salmiaklösung	
	45 C. C.	Kalkwasser	

erforderten nach 12 Stunden 27,3 C. C. Oxalsäure (50 C. C. erforderten 9,1 C. C. Oxalsäure). 45 C. C. des reinen Kalkwassers entsprechen 42,3 C. C. Oxalsäure. 100 C. C. des Brunnenwassers enthielten folglich 42,3 — 27,3 = 15 Milligrm. Kohlensäure = 7,54 C. C.

Kohlensäurereiche Wässer müssen zur Prüfung nach diesem Verfahren vorläufig soweit mit gemessenen Mengen von kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser verdünnt werden, dass sie ohne Verlust an Kohlensäure mit der Pipette abgemessen werden können.

42. Chlorimetrie (Chlorkalkprobe).

Der Chlorkalk (Bleichkalk) enthält unterchlorigs. Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat in wechselnder Menge. Sein Werth hängt ab von seinem Gehalt an unterchlorigs. Salz oder von der Menge Chlor, welche er mit Säuren entwickelt. Die Methoden zur Bestimmung dieses Chlors bilden die Chlorimetrie.

a. Man ermittelt direct die Quantität der chlorhaltigen Substanz, die zur Oxydation einer bekannten Gewichtsmenge arseniger Säure in *saurer* Auflösung erfordert wird. Freies Chlor führt arsenige Säure bei Gegenwart von Wasser unter Salzsäurebildung in Arsensäure über: $As_2O_3 + 4Cl + 5H_2O = 2AsO_4H_3 + 4HCl$. Auf gleichzeitig vorhandenen Indigo wirkt Chlor erst nach der vollständigen Oxydation der

arsenigen Säure; das Verschwinden der blauen Farbe gibt demnach die Beendigung des Versuchs zu erkennen.

Probeflüssigkeit: 14 Grm. reine, bei 100^0 getrocknete arsenige Säure werden in Kalilauge gelöst und zum Volum von 1000 C. C. verdünnt. Ein C. C. dieser Lösung enthält 0,014 Grm. arsenige Säure, welche zur Umwandlung in Arsensäure 0,010 Grm. Chlor erfordern: $As_2O_3 : 4Cl = 198 : 142$.

Man zerreibt sodann 5 Grm. Chlorkalk mit Wasser, spült ihn in einen Cylinder und verdünnt mit Wasser auf 100 C. C. Von der Arseniklösung werden nun 50 C. C. in einem Becherglas mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure übersättigt, mit einem Tropfen Indiglösung blau gefärbt und mittelst des Tropfglases so lange mit der umgeschüttelten Chlorkalklösung versetzt, bis die blaue Farbe fast verschwunden ist. Man fügt nun von Neuem einen Tropfen Indiglösung und dann tropfenweise von der Chlorkalklösung (unter beständigem Umschwenken) zu, bis die grünliche Färbung plötzlich in gelb übergeht. In dem verbrauchten Volum der Chlorkalklösung (oder Gewicht des Chlorkalks) waren 0,5 Grm. Chlor enthalten. Waren z. B. 45 C. C. Chlorkalklösung verbraucht worden, so enthalten die 5 Grm. Chlorkalk 1,1 Grm. Chlor, oder 100 Theile Chlorkalk enthalten 22,2 Theile bleichendes Chlor. — 1000 C. C. Chlorgas wiegen (bei 0^0 und 0,76 M. Luftdruck) 3,1932 Grm.

b. Man lässt die chlorhaltige Substanz auf ein gemessenes überschüssiges Volum einer normalen *alka-*

lischen Auflösung von arseniger Säure einwirken und bestimmt den nicht oxydirten Antheil der letzteren mittelst Jod (nach Nr. 45 c).

c. Man lässt die chlorhaltige Substanz auf eine bekannte überschüssige Menge von Eisenoxydulsalz einwirken und bestimmt mittelst titrirten übermangans. Kali's (Chamäleonlösung) den unverändert gebliebenen Antheil des Eisenoxyduls (nach Nr. 51).

d. Man lässt die chlorhaltige Substanz auf überschüssiges Jodkalium einwirken und bestimmt das ausgeschiedene (äquivalente) Jod (nach Nr. 44 c).

43. Braunsteinprobe.

a. *Auf chlorimetrischem Wege.* — Man entwickelt aus einer gewogenen Menge des Braunsteins (dessen Feuchtigkeitsgehalt ebenfalls zu ermitteln ist) in einem Kölbchen mit Gasleitungsröhre durch Erwärmen mit überschüssiger conc. Salzsäure die ganze Chlormenge, welche er liefern kann, fängt dieselbe in Kalkmilch oder verd. Natronlauge, oder in einem gemessenen Volum von überschüssiger normaler arseniger Säure oder in einer Lösung von überschüssigem Jodkalium auf und verfährt dann weiter wie bei den chlorimetrischen Methoden (Nr. 42, 44 und 45). — $Cl_2 : MnO_2 = 71 : 87$.

Jeder C. C. der nozmalen (nach Nr. 42 a. bereiteten) arsenigen Säure ist = 0,010 Grm. Chlor.
= 0,012253 „ MnO_2.
50 C. C. also = 0,500 „ Chlor.
= 0,61265 „ MnO_2.

Anzuwendendes Gewicht der Probe bei reichen Sorten 1 Grm., bei armen 1,5 bis 2 Grm.

Jeder C. C. der normalen (nach Nr. 45 bereiteten) arsenigen Säure ist = 0,00355 Grm. Chlor.
= 0,00435 „ MnO_2.
100 C. C. also = 0,435 „ MnO_2.

Bei Anwendung von 0,435 Grm. Braunstein ist jeder oxydirte C. C. der arsenigen Säure = 1 pCt.

b. *Mittelst Chamäleon und Eisen.* — Man löst eine gewogene Menge (etwa ein Grm.) des feingepulverten Braunsteins nebst einer überschüssigen ebenfalls gewogenen Quantität eines reinen Eisenoxydulsalzes (oder frisch gelösten Eisendrahtes) in Salzsäure unter Erwärmen und bei Luftabschluss auf und titrirt in der verd. Lösung den Rest des als Oxydul vorhandenen Eisens mit Chamäleon nach Nr. 51. Aus dem oxydirten Antheile des Eisens folgt der Superoxydwerth: $2Fe : MnO_2 = 112 : 87$. — Auf 1 Th. Braunstein sind mindestens $1^1/_2$ Th. metallisches Eisen anzuwenden.

c. *Mittelst Chamäleon und Oxalsäure.* — Oxalsäure zerlegt sich in verd. Lösung bei Anwesenheit von Schwefelsäure mit Uebermangansäure in Kohlensäure und schwefels. Manganoxydul: $2MnO_4K + 3SO_4H_2 + 5C_2H_2O_4 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 8H_2O + 10CO_2$. Unter denselben Umständen liefert sie auch mit Mangansuperoxyd Kohlensäure: $MnO_2 + SO_4H_2 + C_2H_2O_4 = SO_4Mn + 2H_2O + 2CO_2$ (vgl. Nr. 36, c). — Ist das Verhältniss bekannt, in welchem eine Chamäleonlösung durch Oxalsäure zerstört wird, so kann

Mangansuperoxyd volumetrisch bestimmt werden, indem man die Wirkung einer bekannten Menge desselben auf überschüssige, gleichfalls ihrer Quantität nach bekannte Oxalsäure erschöpft und den unverändert gebliebenen Antheil dieser letzteren durch Chamäleon ermittelt. Probeflüssigkeiten:

1) *Normale Oxalsäure*, von der bei Alkalimetrie (Nr. 37) angegebenen Stärke. 1 C. C. derselben enthält 0,063 Grm. krystallisirte Oxalsäure und entspricht 0,0435 Grm. Mangansuperoxyd.

2) *Chamäleonlösung* von beliebiger, jedoch nicht zu grosser Concentration. Der Werth derselben wird vor jeder Versuchsreihe ermittelt und in C. C. der normalen Oxalsäure ausgedrückt. Man verdünnt zu diesem Zwecke 5 C. C. der letzteren zu 200 C. C. und tröpfelt, nach vorsichtigem Zusatz von etwa 4 C. C. conc. Schwefelsäure, die Chamäleonlösung zu. Die Farbe derselben verschwindet anfangs langsam, allmählig aber rascher; der Versuch ist beendet, wenn sie zuletzt (für kurze Zeit) bleibend auftritt. Waren z. B. 29 C. C. Chamäleonlösung erforderlich, so entspricht 1 C. C. derselben 0,172414 C. C. der normalen Oxalsäure.

Zur Bestimmung des Superoxydwerthes eines Braunsteins übergiesst man 2,18 Grm. ($^1/_{20}$ Aeq.) der fein gepulverten und getrockneten Probe mit etwa 40 C. C. der normalen Oxalsäure und 4 C. C. conc. Schwefelsäure und unterstützt die sogleich stattfindende Wirkung bei ihrer Abnahme durch gelindes Erwärmen. Bleibt am Boden der Flasche unzersetzter Braunstein,

so muss weitere Oxalsäure zugesetzt werden. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wird die Flüssigkeit in einen Messcylinder abgegossen und auf den Rückstand nochmals einige C. C. Oxalsäure und Schwefelsäure gegeben, endlich nach vollständiger Zersetzung Flüssigkeit und Bodensatz in den Cylinder gespült und das Ganze zu einem bestimmten Volum verdünnt. Von der (wenn nöthig filtrirten) Flüssigkeit wird nun ein aliquoter gemessener Antheil mit Chamäleon wie oben geprüft und die verbrauchten C. C. desselben auf das ganze Volum berechnet. Die verschwundenen C. C. der Oxalsäure entsprechen dem Superoxyd und geben durch Multiplication mit 2 den Procentgehalt.

Beispiel: 1 C. C. Chamäleon entspricht 0,172414 C. C. der normalen Oxalsäure. Angewandter Braunstein: 2,18 Grm. Im Ganzen angewandte Oxalsäure: 48 C. C. Von der zu 300 C. C. verdünnten Mischung erforderten:
100 C. C. an Chamäleon: 4 C. C.
300 C. C. mithin 12 C. C. Chamäleon = 2,07 C. C. Oxalsäure.

48—2,07 = 45,93 C. C. Oxalsäure wurden mithin durch den Braunstein oxydirt und der Procentgehalt desselben beträgt 45,93 × 2 = 91,86.

Wendet man nicht 2,18 Grm., sondern ein beliebiges Gewicht des Braunsteins an, so ergibt die Zahl der durch denselben oxydirten C. C. Oxalsäure mit 0,0435 multiplicirt den Superoxydwerth der Probe, woraus der Procentgehalt wie gewöhnlich berechnet wird.

d. *Auf gewichtsanalytischem Wege* durch Kohlensäurebestimmung nach Nr. 36, c.

44. **Volumetrische Bestimmungen mittelst Jod und schwefliger Säure.** — Sie beruhen darauf, dass Jod und schweflige Säure in einer Flüssigkeit, welche von letzterer nicht mehr als 0,04 Gewichtsprocente enthält, sich (unter Aufnahme der Elemente des Wassers) in Jodwasserstoff und Schwefelsäure umsetzen: $J_2 + SO_2 + 2H_2O = 2JH + SO_4H_2$ (vgl. S. 165). Anwendbar ist dieses Verfahren auf alle Körper, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln. Man leitet dasselbe in Jodkaliumlösung, bestimmt das freigewordene (dem eingeleiteten Chlor äquivalente) Jod mittelst schwefliger Säure und berechnet hieraus die Menge des zu bestimmenden Stoffes. Diese Methode erfordert drei Probeflüssigkeiten:

1) Eine *wässrige Jodkaliumlösung*, auf 10 C. C. etwa 1 Grm. Jodkalium enthaltend. — Sie darf sich auf Zusatz von Salzsäure nicht färben.

2. Eine *normale Jodlösung*. — g Grm. reinen über Chlorcalcium getrockneten Jods werden in conc. reiner Jodkaliumlösung gelöst und die braune Flüssigkeit bis zum Volum von $\frac{g}{0,005}$ C. C. verdünnt, wenn ein Raumtheil des Tropfglases = 0,5 C. C. ist. Jeder Raumtheil enthält dann 0,0025 Grm. Jod; z. B. g = 5 Grm. gibt $\frac{5}{0,005} = 1000$ C. C. Das Jod enthält stets Spuren von Chlor. y Chlor wirken aber wie $\frac{127,1}{35,5} \times$ y Jod; der wahre Gehalt an reinem Jod in einem Raumtheil der Bürette wird am besten durch die

volumetrische Analyse des chroms. Kalis (nach a) bestimmt.

3) Eine *verdünnte wässrige schweflige Säure*, in 10,000 Th. etwa 3 Th. wasserfreie schweflige Säure enthaltend. — Dieselbe wird bereitet, indem man zu 20 Liter Wasser eine kleine Maassflasche (etwa 100 C. C.) conc. wässrige schweflige Säure setzt und von der gemischten Flüssigkeit 100 Raumtheile der Bürette (50 C. C.) mittelst der normalen Jodlösung prüft, nachdem man etwas klare Stärkelösung zugefügt hat. Waren von der normalen Jodlösung 24 Raumtheile nothwendig bis zum Eintritt der blauen Färbung, so beträgt, da das in einem Raumtheile enthaltene Jod ungefähr = 0,0025 Grm. ist, der Gehalt der verd. Säure an concentrirter annähernd 0,03 pCt. Wurden weniger, z. B. nur 12 Raumtheile Jodlösung verbraucht, so ist die Säure um die Hälfte zu schwach und man hat eine zweite Maassflasche (— oder allgemein, wenn τ die erforderlich gewesenen Raumtheile der Jodlösung bezeichnet, $\frac{24}{\tau} - 1$ Maasflaschen —) der concentrirten schwefligen Säure dem ganzen Vorrath der verdünnten Säure zuzumischen.

Von den zahlreichen Anwendungen dieses volumetrischen Verfahrens folgende Bleispiele:

a. *Chromsaure Salze.* Dieselben entwickeln alle, mit Salzsäure gekocht, auf 2 Mol. Chromsäure 3 Mol. Chlor, die aus Jodkaliumlösung 3 Mol. Jod ausscheiden: $2CrO_3 + 12HCl = Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3Cl_2$. Es entspricht also 1 Mol. saures chroms. Kali 3 Mol.

Jod: $Cr_2O_7K_2 : 3J_2$ = 294,2 : 762. — Man bringt 0,2—0,4 Grm. des Salzes in ein 30—40 C. C. haltendes Kölbchen, füllt dasselbe zu $^2/_3$ mit rauchender Salzsäure und leitet das durch 2 — 3 Minuten langes Kochen entwickelte Chlor (mittelst eines Rohrs, das mit dem Kölbchen durch eine vulkanisirte Kautschukröhre ohne Ligatur verbunden ist) in eine etwa 160 C. C. fassende, mit normaler Jodkaliumlösung gefüllte umgekehrte Retorte, deren Hals zur Aufnahme emporgedrückter Flüssigkeit bauchig erweitert ist. In die Mündung des Gasleitungsrohres steckt man ein Glaskügelchen mit zugeschmolzenem Stiel als Ventil. Nach beendigter Chlorentwickelung entleert man den Inhalt der Retorte in ein Becherglas, setzt nun mittelst eines Stöpselcylinders so viel Maasse verdünnter schwefliger Säure zu, dass die braune Farbe vollkommen verschwindet und bestimmt, nach Zusatz einiger C. C. dünner klarer Stärkelösung, wie viel Raumtheile der normalen Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Farbe (also zur Oxydation der überschüssigen schwefligen Säure) erfordert werden. Die Zahl derselben sei = t'; es haben daher die zugesetzten n Maase schwefliger Säure erfordert das durch Chlor frei gewordene Jod x, sodann noch $a\ t'$ Jod, wenn a den corrigirten Jodgehalt eines Raumtheiles ausdrückt, der nach demselben Verfahren (s. unten) gefunden wird. — Man bestimmt nun wie viel Raumtheile Jodlösung von einem Maasse schwefliger Säure entfärbt werden. Es sei ihre Zahl t. Nach dem ersten Versuch erfordern n Maasse schwefliger Säure $x + at'$; nach dem zwei-

ten n . *a*t, folglich x = *a*(nt—t'). Aus dieser durch den Versuch gegebenen Jodmenge wird das in der angewandten Substanz enthaltene reine chroms. Salz berechnet: $3J_2 : Cr_2O_7K_2$ = 762 : 294,2.

Zur Bestimmung des Werthes *a*, d. h. der Menge reinen Jods, welche dem in einem Raumtheil enthaltenen unreinen Jod entspricht, wendet man durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes, völlig wasserfreies saures chroms. Kali an. Das Gewicht A der Probe entspricht dann einem Jodwerth i.

$$294{,}2 : 762 = A : i.$$

In dem durch den Versuch gefundenen Werthe *a*(nt—t'), welcher = i sein muss, ist die unbekannte Grösse *a* mithin $= \frac{i}{(nt - t')}$

b. *Jod.* — Einige Decigramme des zu prüfenden Jods werden in der Jodkaliumflüssigkeit (auf 0,1 Grm. Jod 4—5 C. C. Flüssigkeit) gelöst, sodann verdünnte schweflige Säure (wie oben angegeben) bis zum Verschwinden der braunen Farbe zugefügt und nach Zusatz von Stärkelösung die überschüssige schweflige Säure bestimmt. — *a*(nt—t') ist das in der angewandten Menge A enthaltene Jod.

c. *Chlor.* — Zur Prüfung des Chlorwassers lässt man dasselbe in gemessener oder gewogener Menge in überschüssige Jodkaliumlösung einfliessen. — Zur Bestimmung des Chlors in Bleichsalzen wird die Lösung einer gewogenen Menge in überschüssige Jodkaliumlösung eingetragen und die gemischte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert. In beiden

Fällen wird das abgeschiedene Jod unmittelbar bestimmt, dessen Menge $a(nt-t')$ dem vorhandenen Chlor äquivalent ist. J : Cl = 127 : 35,5.

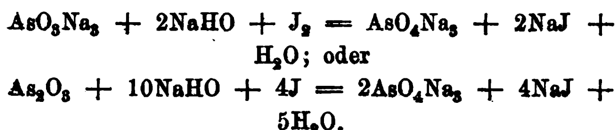
d. *Superoxyde.* — Man erhitzt das Superoxyd (etwa 0,3 bis 0,5 Grm.) mit überschüssiger Salzsäure (wie in a) und leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung. Auf je 1 Mol. RO_2 entsteht 1 Mol. freies Jod (J_2).

e. *Schweflige Säure.* — Die Lösung derselben darf, wenn sie mittelst Jodlösung bestimmt werden soll, höchstens 0,04 pCt. enthalten. — Eine concentrirtere Säure verdünnt man in einem graduirten Gefäss mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser annähernd bis zu diesem Gehalt. Von dem Gesammtvolum P misst man p Volumtheile ab, versetzt mit Stärkelösung und ermittelt sodann die bis zur eintretenden Bläuung erforderliche Jodmenge a t, entsprechend der in p enthaltenen wasserfreien schwefligen Säure; $J_2 : SO_2 = 154 : 64$. — Vermischt man eine concentrirtere Lösung von schwefliger Säure mit doppelt kohlens. Natron, so ist zur volumetrischen Bestimmung derselben mittelst Jodlösung die angegebene Verdünnung auf 0,04 pCt nicht erforderlich.

44. Volumetrische Bestimmungen mittelst Jod und arseniger Säure.

An Alkalien gebundene arsenige Säure (nicht aber eine wässrige oder saure Lösung derselben) wird durch Jod unter Mitwirkung des Wassers und Bildung von Jodwasserstoff in Arsensäure übergeführt, wenn das

vorhandene Alkali auch zur Sättigung des gebildeten Jodwasserstoffs hinreicht:



$$AsO_3Na_3 + 2NaHO + J_2 = AsO_4Na_3 + 2NaJ + H_2O;$$ oder

$$As_2O_3 + 10NaHO + 4J = 2AsO_4Na_3 + 4NaJ + 5H_2O.$$

Die blaue Farbe der Jodstärke wird durch arsenigs. Alkali zerstört. Setzt man daher der Lösung des letzteren Stärkekleister zu, so tritt bei fortgesetztem Eintröpfeln von Jodlösung die blaue Farbe erst dann auf, wenn alle arsenige Säure oxydirt ist.

Mittelst einer Jodlösung von bekanntem Gehalt lässt sich demnach arsenige Säure und mittelst einer normalen Lösung von arseniger Säure Jod volumetrisch bestimmen. Erschöpft man die Wirkung eines oxydirenden oder fällenden Körpers auf eine bekannte und überschüssige Menge von arseniger Säure und bestimmt man den unverändert gebliebenen Antheil dieser letzteren mittelst Jod, so ergibt sich aus dem oxydirten oder gefällten Antheil die proportionale Menge des oxydirenden oder fällenden Körpers.

Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

1) *Eine normale arsenige Säure.* 4,95 Grm. reiner (sublimirter und trockner) arseniger Säure werden mit 20 Grm. doppelt kohlens. Natrons in der Wärme gelöst und zu 1000 C. C. verdünnt.

2) *Eine Jodlösung.* 12,7 Grm. Jod werden mit Jodkalium gelöst und zu 1000 C. C. verdünnt. Der wahre Jodwerth dieser Lösung muss dann (des Chlorgehalts wegen) durch einen besonderen Versuch er-

mittelt werden. Man versetzt etwa 10 C. C. der normalen arsenigen Säure mit einigen Tropfen klaren Stärkekleisters und tropft die Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung zu. Sind 10,2 C. C. derselben erfordert worden, so entspricht 1 C. C. Jodlösung 0,98039 C. C. arseniger Säure. Diese Prüfung ist zu jeder Versuchsreihe zu wiederholen. — Weitere Erfordernisse sind:

3) verdünnter klarer, frisch bereiteter Stärkekleister.

4) Jodkaliumstärkepapier, durch Eintauchen von (chlorfreien) Papierstreifen in mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung und Trocknen zu erhalten. Dasselbe darf durch reine Salzsäure nicht gebläut werden.

Anwendungen dieses Verfahrens zur Bestimmung von:

a. *Arseniger Säure.* — Man löst 0,1 bis 0,2 Grm. der Probe in doppelt kohlens. Natron und fügt, nach Zusatz einiger Tropfen Stärkekleister, Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung zu.

Beispiel: 1 C. C. der Jodlösung = 0,98039 C. C. arseniger Säure.

Angewandte Substanz = 0,100 Grm.

Verbrauchte Jodlösung 15,5 C. C., entsprechend 15,19 C. C. der arsenigen Säure = 0,07522 Grm. reiner arseniger Säure = 75,22 pCt.

b. *Jod.* — Man lässt zu der gewogenen Jodprobe eine überschüssige gemessene Menge der normalen arsenigen Säure fliessen, bis die Probe unter Reiben gelöst und die Flüssigkeit farblos geworden

ist, und bestimmt nach Zusatz von Stärkekleister mittelst der normalen Jodlösung die noch vorhandene arsenige Säure. Der verschwundene Antheil derselben entspricht dem angewandten Jod.

1 C. C. normale arsenige Säure = 0,0127 Grm. Jod.

c. *Chlor* (Chlorkalk, Chlorwasser). Man zerreibt etwa 1 Grm. Chlorkalk mit Wasser und lässt dann normale arsenige Säure zufliessen, bis ein Tropfen der Mischung auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Nach Zusatz einiger Tropfen Stärkekleister bestimmt man den vorhandenen Ueberschuss an arseniger Säure durch Zufügen von Jodlösung bis zum Auftreten der blauen Farbe. — Chlorwasser lässt man aus einer Pipette in eine Lösung von kohlens. Natron fliessen und verfährt dann wie mit Chlorkalk.

1 C. C. arseniger Säure = 0,00355 Chlor.

Beispiel: 1 C. C. Jodlösung entsprach 1 C. C. der normalen arsenigen Säure.

Angewandter Chlorkalk: 1 Grm.; angewandte normale arsenige Säure: 72 C. C.; angewandte Jodlösung: 71,8 C. C.

Es wurden also oxydirt an arseniger Säure: 0,2 C. C.

Mithin 71,8 $\times$ 0,00355 = 0,25489 bleichendes Chlor = 25,49 pCt.

d. *Schwefelwasserstoff.* — Man lässt in einem Messcylinder zu überschüssiger normaler arseniger Säure ein gemessenes Volum Schwefelwasserstoffwasser fliessen, säuert die Mischung mit Salzsäure an, verdünnt bis zum zehnfachen Volum und filtrirt die sorgfältig gemischte und gemessene Flüssigkeit in ein



trockenes Gefäss. Man bestimmt sodann in einem aliquoten Theile des Filtrats, nach Zusatz von hinreichend doppelt kohlens. Natron und Stärkekleister, die überschüssige arsenige Säure mittelst Jodlösung. Die gefundene Menge auf das ganze Volum der Mischung berechnet, gibt durch Abzug von der angewandten Menge arseniger Säure den durch Schwefelwasserstoff gefällten Antheil: $As_2O_3 : 3H_2S = 198 : 102$.

1 Mol. arseniger Säure entspricht hiernach 3 Mol. Schwefelwasserstoff, mithin 1 C. C. der normalen arsenigen Säure (0,00495 Grm. derselben enthaltend) 0,00255 Grm. Schwefelwasserstoff.

Beispiel: 1 C. C. Jodlösung entsprach 0,25974 C. C. der normalen arsenigen Säure.

10 C. C. der normalen arsenigen Säure } zu 300 C. C. verdünnt.
20 C. C. Schwefelwasserstoffwasser }

100 C. C. der filtrirten Flüssigkeit erforderten
11 C. C. Jodlösung: 300 C. C. der ersten mithin 33 C. C. Jodlösung.
33 C. C. Jodlösung = 8,57 C. C. arseniger Säure.
10 C. C. — 8,57 = 1,43 C. C. arseniger Säure, dem Schwefelwasserstoff entsprechend = 0,0036465 Grm. des letzteren.

100 C. C. des Schwefelwasserstoffwassers enthielten also 0,01823 Grm. des Gases.

46. Volumetrische Bestimmungen mittelst Jod und unterschwefligsaurem Natron.

Eine Lösung von unterschwefligs. Natron nimmt Jod unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natron auf, nach der Gleichung:



$$2S_2O_3Na_2 + 2J = S_4O_6Na_2 + 2NaJ.$$

Auf dieser von dem Grade der Verdünnung unabhängigen und auch in saurer Lösung (unter Bildung



von Jodwasserstoff und ohne Abscheidung von Schwefel) stattfindenden Reaction beruht eine ebenfalls genaue und zugleich einfachere Methode zur Bestimmung des Jods und der in Nr. 44 angeführten Substanzen.

Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

1) Jodlösung, von derselben Concentration wie in Nr. 45.

2) Eine Lösung von krystallisirtem unterschwefligs. Natron, 25 Grm. in 1 Liter enthaltend. Um dieser Lösung eine mit der Lösung 1) genau übereinstimmende Stärke zu geben, versetzt man 10 C. C. derselben mit einigen C. C. Stärkekleister, sodann mit der Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung und verdünnt sie nach dem Ergebniss dieser Bestimmung. Waren z. B. 10,2 C. C. Jodlösung erforderlich, so werden je 100 C. C. der Lösung des unterschwefligs. Natrons auf 102 C. C. (oder ein einfaches Multiplum) verdünnt.

Zur Feststellung des absoluten Gehaltes der beiden Probeflüssigkeiten löst man eine genau gewogene kleine Menge (A) von trocknem, frisch über Jodkalium sublimirten Jod mit Jodkalium in wenig Wasser, lässt die normale Lösung 2) des unterschwefligs. Natrons bis zur Entfärbung zufliessen und titrirt nun nach Zusatz von Stärkekleister mit der normalen Jodlösung 1) bis zum Eintritt der blauen Färbung. Bezeichnet t die Zahl der verbrauchten C. C. des unterschwefligs. Natrons, nach Abzug der verbrauchten Jodlösung, so ist, im Falle beide Probeflüssigkeiten gleiche Con-

centration haben, $\frac{A}{t}$ der Werth an Jod, welcher 1 C. C. derselben entspricht. Die Anwendung der Methode ist hiernach selbstverständlich. Da unterschwefligs. Natron durch freies Chlor unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt wird, so sind Chlorwasser, Chlorkalk und ähnliche Verbindungen zur Bestimmung, wie in Nr. 44 angegeben, mit überschüssigem Jodkalium zusammen zu bringen.

47. Bestimmungen des Jods in Jodmetallen.

a. *Bei Abwesenheit von Brommetall.* Schwefelkohlenstoff oder Chloroform werden durch freies Jod, sowie durch Einfach- und Dreifach-Chlorjod violett gefärbt, durch Fünffach-Chlorjod (d. h. durch die daraus bei Gegenwart von Wasser entstehende Jodsäure, vgl. S. 208) aber nicht verändert. Jodmetalle lassen sich demnach bestimmen, indem man die Menge des Chlors ermittelt, welche zur Ueberführung des in ihnen enthaltenen Jods in Fünffach-Chlorjod, JCl_5 (oder Jodsäure, JO_3H) erfordert wird.

Probeflüssigkeit: Ein titrirtes, sehr verdünntes Chlorwasser. Einige Liter Wasser werden mit etwas Chlorwasser versetzt, der Chlorgehalt dieser Mischung in einem gemessenen Antheile derselben bestimmt und daraus der Chlorwerth eines Raumtheiles der Bürette = *a* berechnet.

Man versetzt nun die sehr verdünnte, auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit (die keine durch Chlor oder Jod zerlegbaren Metalloxyde



enthalten darf) in einem Stöpselcylinder mit einigen Grammen reinen Schwefelkohlenstoffs (oder Chloroforms) und tropft das verdünnte titrirte Chlorwasser zu, bis nach heftigem Schütteln die gleich anfänglich entstandene violette Färbung verschwindet. Wurden hierzu t Raumtheile verbraucht, so ist aus der Chlormenge t . *a* der Jodgehalt der angewandten Probe zu berechnen: 6Cl : J = 213 : 127.

Anwesenheit organischer Materien (in Mutterlaugen) bedingt einen zu grossen Chlorverbrauch. Man fügt in diesem Falle, nach dem Farbenwechsel der Flüssigkeit, reine Jodkaliumlösung zu und ermittelt das freigewordene Jod (nach Nr. 44). Je ein Mol. des ursprünglich vorhandenen Jodmetalls (MJ) entspricht 3 Mol. abgeschiedenen Jods: $JCl_5 + 5KJ = 5KCl + 3J_2$ oder: $JO_3H + 5HCl + 5KJ = 5KCl + 3H_2O + 3J_2$.

b. *Bei Anwesenheit von Brommetall.* Enthält eine Lösung neben Jod auch Brommetall, so ist sie soweit zu verdünnen, dass sie auf 1 Theil des letzteren ungefähr 13000 Th. Wasser enthält. (Man erkennt dies daran, dass überschüssiges Chlorwasser den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff wieder entfärbt, was bei geringerer Verdünnung nicht stattfindet.) Fünffach Bromjod, das sich in einer so verdünnten Lösung auf Zusatz von Chlorwasser, je nach der vorhandenen Brommenge, allein oder neben Fünffach-Chlorjod (bezw. Jodsäure) bildet, verhält sich wie letztere gegen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Da die anzuwendende Chlormenge ganz dieselbe bleibt, als wenn kein Brom-

metall zugegen ist, so ist auch die Berechnung wie unter a angegeben auszuführen. — Oder man versetzt die nur wenig Jodmetall neben einer grösseren Menge von Chlor- und Brommetall enhaltende Lösung mit einigen Tropfen untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure und schüttelt wiederholt mit Schwefelkohlenstoff. Der alles Jod enthaltende, violett gefärbte Schwefelkohlenstoff wird nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und sein Jodgehalt volumetrisch bestimmt, indem man zu dem in einem Stöpselglas mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoff unter Umschütteln eine verdünnte Lösung von unterschwefligs. Natron tropft, bis die violette Färbung ganz verschwunden ist. Der Wirkungswerth der angewendeten Lösung des unterschwefligs. Natrons ist in gleicher Weise (mittelst einer mit Schwefelkohlenstoff geschüttelten Jodlösung von bekanntem Gehalt) fest zu stellen (vgl. auch Nr. 46).

48. **Silberprobe.** — Dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Chlorsilbers, sich leicht zu grösseren Massen zu vereinigen. 1 At. Silber = 108 in salpeters. Lösung erfordert zur vollständigen Fällung ein Mol. Chlornatrium = 58,5. Fällt man mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte eine Silberlösung genau und vollständig, so ist der Silbergehalt derselben ermittelt. — Die Probeflüssigkeiten sind:

1) Eine normale Kochsalzlösung. 5,407 Grm. reines verknistertes Kochsalz werden in destillirtem chlorfreiem Wasser gelöst und zu 1000 C. C. verdünnt (oder: 16,98 C. C. bei gewöhnlicher Temperatur

gesättigter Kochsalzlösung werden zu 1000 C. C. verdünnt). 1 C. C. entspricht 0,010 Grm. Silber.

2) Eine Zehntel-Kochsalzlösung. 100 C. C. der Lösung 1) werden mit destillirtem Wasser zu 1000 C. C. ergänzt. 1 C. C. entspricht 0,001 Grm. Silber.

3) Eine Zehntel-Silberlösung. 1 Grm. chem. reines Silber wird in chlorfreier Salpetersäure gelöst und zum Volum von 1000 C. C. verdünnt. Jeder C. C. enthält 0,001 Grm. Silber.

Die Lösungen 2) und 3) zu gleichen Volumen gemischt, müssen eine chlor- und silberfreie Flüssigkeit hinterlassen.

Ein Gramm der Probe wird in reiner Salpetersäure unter Erwärmung gelöst, von der überschüssigen Säure durch Abdampfen befreit und die verd. filtrirte Lösung in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefässe unter abwechselndem heftigem Schütteln so lange mit der normalen Kochsalzlösung 1) versetzt, als eine deutliche Fällung stattfindet. Alsdann wird der vollkommen geklärten Flüssigkeit 1 C. C. der Zehntel-Normallösung des Kochsalzes zugesetzt; bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so ist überschüssiges Kochsalz zugegen, trübt sie sich, so wird mit dem Zusatz von je 1 C. C. der Kochsalzlösung 2) und abwechselndem Schütteln fortgefahren, bis dasselbe ohne Wirkung bleibt. Der jetzt vorhandene Ueberschuss von Kochsalz wird ganz in derselben Weise mit der Silberlösung 3) ermittelt. — Ist der Gehalt einer Silberlegirung schon (durch Cupellation) annähernd

bekannt, so wägt man so viel von der Probe ab, dass sie ungefähr 1 Grm. Silber enthält, lässt zu ihrer Lösung in Salpetersäure sogleich 100 C. C. der normalen Kochsalzlösung 1) zufliessen und titrirt dann genau aus, wie oben angegeben.

Da das Schwefelcyansilber, CNSAg, in Wasser und verd. Salpetersäure ebenso unlöslich ist als das Chlorsilber, so lässt sich das Silber auch mittelst einer normalen Lösung von Schwefelcyanammonium (im Liter etwa 8 Grm. Salz enthaltend und mit einer Lösung von reinem Silber so titrirt, das 1 C. C. 10 Milligrm. Ag entspricht) volumetrisch bestimmen. Man löst 1 Grm. der Silberlegirung in 8—10 C. C. Salpetersäure, fügt nach der Entfernung aller salpetrigen Säure 5 C. C. einer Lösung von schwefels. Eisenoxyd (im Liter etwa 50 Grm. Oxyd enthaltend) zu, verdünnt auf 200 C. C. und lässt zu der erkalteten Flüssigkeit die Schwefelcyanammoniumlösung zufliessen, bis die röthliche Färbung des Eisensulfocyanids auftritt. Ein Kupfergehalt der Legirung ist erst dann von Einfluss auf die Genauigkeit, wenn er mehr als 70 pCt. beträgt.

49. **Bestimmung löslicher Chlormetalle mittelst salpetersauren Silbers.** — Dieselbe beruht darauf, dass salpeters. Silber in einer Chlormetalle und chroms. Salze enthaltenden *neutralen* Lösung erst nach der vollständigen Fällung des Chlors einen rothen Niederschlag von chroms. Silberoxyd erzeugt. Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

1) Eine normale Zehntellösung von salpeters. Silber, durch Auflösen von 10,8 Grm. reinen Silbers in Sal-

petersäure, Abdampfen bis zur Trockne, vorsichtiges Schmelzen, Auflösen und Verdünnen bis zu 1000 C. C.; oder durch Auflösen von 17 Grm. geschmolzenen salpeters. Silbers zu 1000 C. C. zu erhalten. — 1 C. C. derselben entspricht 0,00355 Grm. Chlor.

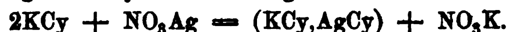
2) Eine normale Zehntel-Kochsalzlösung. 5,85 Grm. verknistertes Kochsalz werden zum Volum von 1000 C. C. gelöst. Beide Lösungen, zu gleichen Volumen gemischt, müssen eine chlor- und silberfreie Flüssigkeit liefern.

3) Eine Lösung von neutralem chroms. Kali.

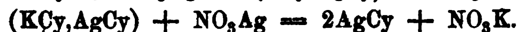
Man setzt zu der neutralen oder schwach alkalischen Lösung von 0,2 bis 0,4 Grm. der zu prüfenden Substanz einige Tropfen des chroms. Kalis, dann Silberlösung bis zum Auftreten eines bleibenden rothen Niederschlags und ermittelt durch Zutröpfeln der Kochsalzlösung den Punkt, bei welchem derselbe wieder verschwindet.

Die Zahl der C. C. der Silberlösung, weniger der Zahl der C. C. der Kochsalzlösung entspricht dem vorhandenen Chlor.

50. **Bestimmung der Blausäure.** — Zwei Mol. Cyankalium bilden mit einem Mol. salpeters. Silbers ein Mol. Cyansilberkalium, welches durch weiteren Zusatz von Silberlösung unter Bildung eines Niederschlags von Cyansilber zerlegt wird:



$$2KCy + NO_3Ag = (KCy,AgCy) + NO_3K.$$



$$(KCy,AgCy) + NO_3Ag = 2AgCy + NO_3K.$$

Die erforderliche Probeflüssigkeit wird durch Auflösen von 6,8 Grm. geschmolzenem salpeters. Silber

und Verdünnen zum Volum von 1000 C. C. erhalten. Jeder C. C. entspricht 0,002 Grm. wasserfreier Blausäure. — Man vermischt ein bekanntes Gewicht der blausäurehaltigen Flüssigkeit mit Aetzkali bis zur stark alkalischen Reaction, verdünnt mit viel Wasser, setzt einige Tropfen Kochsalzlösung und dann die Probeflüssigkeit zu, bis die Trübung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. In derselben Weise verfährt man mit käuflichem Cyankalium zur Ermittelung seines Gehalts.

Will man den Gehalt der Blausäure durch Wägung bestimmen, so versetzt man eine gewogene Menge derselben bis zum Verschwinden des Geruchs mit salpeters. Silber und wiegt das ausgewaschene, auf einem bei 120^0 getrockneten Filter abfiltrirte Cyansilber nach dem Trocknen bei derselben Temperatur: AgCy : CyH = 134 : 27. — Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser versetzt man zuerst mit etwas Ammoniak, dann mit salpeters. Silber und schliesslich mit einigen Tropfen Salpetersäure.

51. **Eisenprobe.** — a. Uebermangansäure zerlegt sich mit einem Eisenoxydulsalz bei Gegenwart von hinreichend freier Säure in Manganoxydul- und Eisenoxydsalz: $2MnO_4K + 10\,SO_4Fe + 8\,SO_4H_2 =$

$$2SO_4Mn + SO_4K_2 + 5(SO_4)_3Fe_2 + 8H_2O.$$

In einer sauren Lösung von Eisenoxydulsalzen verschwindet daher die Farbe des Chamäleons, so lange Oxydul vorhanden ist (ist eine genügende Menge von Säure nicht vorhanden, so bräunt sich die Flüssigkeit). Conc. Salzsäure zerlegt Chamäleon in der Kälte, verd.

in gelinder Wärme; auch kalte verd. Salzsäure übt noch einen geringen zersetzenden Einfluss. Die genauesten Resultate erhält man daher bei der Titrirung kalter schwefels. Lösungen.

Probeflüssigkeit: Eine Lösung von übermangans. Kali, das man zu diesem Zwecke durch gelindes Glühen von 8 Th. fein geriebenem Braunstein, 10 Th. Kalihydrat und 7 Th. chlors. Kali (welche man vorher mit wenig Wasser angerührt und zur Trockne verdunstet hat) in einem hessischen Tiegel erhält. Die Masse wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit wenig verd. Schwefelsäure versetzt (oder Kohlensäure durch dieselbe geleitet) und abgegossen oder durch Asbest filtrirt. Ihrer Veränderlichkeit wegen muss der oxydirende Werth derselben vor jeder Versuchsreihe bestimmt werden.

Man löst 0,2 bis 0,5 feinsten Clavierdraht in verd. Schwefelsäure in der Siedehitze, verdünnt die oxydfreie Lösung (in welcher keine ausgeschiedene Kohle sichtbar sein darf) mit luftfreiem Wasser auf etwa 1 Liter und fügt die Chamäleonlösung zu, bis die Farbe des einfallenden Tropfens beim Umrühren nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit schwach rosenroth geworden ist. Die angewandte Menge von Eisen, dividirt durch die Zahl der verbrauchten C. C., gibt den Eisenwerth a, welchem 1 C. C. der Chamäleonlösung entspricht. — Oder man löst 4—6 Grm. krystallisirtes schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, $(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6H_2O$, unter Zusatz von verd. Schwefelsäure in Wasser, verdünnt und verfährt wie oben. Das Salz

enthält genau $^1/_7$ seines Gewichts an metallischem Eisen und wird mit diesem Werthe in Rechnung gebracht.

Zur Prüfung von Eisenerzen bringt man dieselben, höchst fein gepulvert, durch Digestion mit conc. Salzsäure vollkommen in Auflösung, verdampft mit reiner Schwefelsäure, um alle Salzsäure zu verjagen und reducirt den Eisenoxydgehalt der verd. Lösung durch Erwärmen mit (eisenfreiem) Zink, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Nach der Reduction wird die saure Flüssigkeit bis zum Volum von etwa 1 Liter verdünnt und mit der titrirten Chamäleonlösung geprüft. Die Zahl t der verbrauchten C. C. multiplicirt mit dem Werth *a* gibt den Eisengehalt der Probe.

b. *Eisenchlorid* und *Zinnchlorür* setzen sich bei Anwesenheit freier Salzsäure zu Eisenchlorür und Zinnchlorid um: $Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$.

Die Reaction geht in der Kälte langsam, beim Erwärmen schneller von Statten; ihre Beendigung lässt sich an der völligen Entfärbung der Flüssigkeit erkennen. Andererseits wird Zinnchlorür in salzs. Lösung auch durch Jod in Zinnchlorid übergeführt: $SnCl_2 + 2HCl + J_2 = SnCl_4 + 2HJ$, und überschüssig zugesetztes Jod gibt durch seine Reaction auf Stärkekleister eine empfindlichere Endreaction.

Eisen kann demnach auch in der Weise volumetrisch bestimmt werden, dass man die (nicht zu verdünnte) Lösung, in der es als Oxyd vorhanden sein muss und welche keine anderen oxydirenden Substanzen enthalten darf, mit Zinnchlorür-Lösung von bekanntem Reductionswerthe in geringem Ueberschuss ver-

setzt und den Betrag dieses Ueberschusses durch eine Jodlösung von bekanntem Oxydationswerthe ermittelt. — Da die Titrirung des Zinnchlorürs durch Jod, je nach dem Grade der Verdünnung der Lösungen und ihrem Salzsäuregehalte, etwas abweichende Resultate liefert, so darf der Ueberschuss an Zinnlösung nur so gering genommen werden, dass der dadurch eingeführte mögliche Fehler 0,05 C. C. derselben nicht überschreitet.

Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

1) Eine Lösung von Eisenchlorid. 10,03 Grm. Clavierdraht (entsprechend 10 Grm. Eisen) werden in Salzsäure gelöst, durch chlors. Kali oxydirt und die Flüssigkeit nach völliger Verjagung des freien Chlors zu einem Liter verdünnt. Jeder C. C. der Lösung enthält 0,010 Grm. Eisen.

2) Eine, freie Salzsäure haltende, Lösung von Zinnchlorür, von welcher 1 Volum ungefähr 1 Volum der Eisenlösung entspricht; etwas grössere Verdünnung schadet nicht.

3) Eine Jodlösung, in 1000 C. C. ungefähr 5 Grm. Jod enthaltend (s. Nr. 44, 2).

Man bestimmt zuerst das Verhältniss zwischen Jod- und Zinnlösung. Werden von der ersten z. B. 6 C. C. erfordert, um mit 2 C. C. der Zinnlösung, nach Zusatz von dünnem klarem Stärkekleister, die Jodreaction zu geben, so entspricht 1 C. C. Jodlösung 0,33 C. C. Zinnlösung.

Sodann werden 10 C. C. der Eisenchloridlösung (= 0,100 Grm. Eisen) nach Zusatz von wenig Salzsäure

in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt und die Zinnchlorür-Lösung langsam, zuletzt tropfenweise zugesetzt, bis die (beständig siedende) Flüssigkeit vollkommen wasserhell geworden ist. Sie wird nun abgekühlt, mit einigen Tropfen dünnem Stärkekleister gemischt und mit Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Farbe versetzt.

Nach Abzug des so gefundenen Ueberschusses der Zinn-Lösung (der aus dem angeführten Grunde nicht erheblich sein darf) von dem angewandten Gesammtvolum ergibt sich das Volum, das zur Reduction von 0,1428 Grm. Eisenoxyd erfordert wird und folglich 0,100 Grm. Eisen entspricht. Sind z. B. 15 C. C. verwandt worden, so ist der zu berechnende Werth *a* eines C. C. = 0,006667 Grm. Eisen. — Wegen der Veränderlichkeit der Zinnlösung ist diese Feststellung ihres Reductionswerthes vor jeder einzelnen Anwendung zu wiederholen.

Zur Prüfung von Eisenerzen nach diesem Verfahren sind dieselben in conc. Salzsäure zu lösen, die Lösung durch chlors. Kali zu oxydiren und nach vollständiger Verjagung des freien Chlors wie angegeben zu behandeln; bezeichnet t die corrigirte Zahl der C. C. Zinnlösung, so ist t . *a* der Gehalt der Probe an metallischem Eisen.

52. **Salpeterprobe.** — a. Drei At. (168 Th.) Eisen, welche als Chlorür in Auflösung sind, erfordern zur völligen Umwandlung in Chlorid ein Mol.(101,1 Th.) Salpeter:



$$3FeCl_2 + NO_3K + 4HCl = 3FeCl_3 + KCl + 2H_2O + NO.$$

Lässt man eine gewogene Probe einer salpeterhaltigen Substanz auf eine bekannte überschüssige Menge von Eisenchlorür einwirken und ermittelt den unoxydirt gebliebenen Antheil des letzteren durch Chamäleon, so ergibt der oxydirte Antheil den Salpetergehalt der Probe.

Man löst 2 Grm. Clavierdraht in einem etwa 150 C. C. fassenden Kolben in 80—100 Grm. conc. Salzsäure bei möglichstem Luftabschluss auf, fügt dann 1,2 Grm. des zu prüfenden Salpeters zu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und die entweichenden Dämpfe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläuen. — Man verdünnt sie dann bis zum Volum von 1 Liter und bestimmt das noch als Chlorür vorhandene Eisen mittelst einer titrirten Chamäleonlösung (nach Nr. 51 a). Wurden t C. C. derselben verbraucht, so ist 2 Grm. minus (t . *a*) die durch die Probe oxydirte Menge von Eisen, woraus sich der Salpetergehalt derselben ergibt:

$$3Fe : NO_3K = 168 : 101,1.$$

b. Man bestimmt direct die Menge des Eisenoxyds, welche der zu prüfende Salpeter bei seiner Einwirkung auf ein bestimmtes Gewicht von überschüssigem Eisenoxydul in saurer Lösung erzeugt, nach Nr. 51 b. — Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind die S. 373 angegebenen, ferner

4) Eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul in Salzsäure von 1,12 sp. Gew., die in 500 C. C. ungefähr 100 Gramme des Salzes enthält. Der gewöhn-

lich in dieser Lösung vorhandene Oxydgehalt wird vor einem Versuch in 50 C. C. derselben mittelst Zinnlösung nach Nr. 51 bestimmt. Man bringt sodann den abgewogenen Salpeter (etwa 0,3—0,5 Gramme) in einen Kolben, der zum Durchleiten von Kohlensäure bei Luftabschluss vorgerichtet ist, setzt 50 C. C. oder überhaupt eine für das angewandte Gewicht des Salpeters überschüssige Menge der Eisenoxydullösung zu, erhitzt zum Sieden und unterhält dies bis zur völligen Zersetzung des Salpeters, wie oben angegeben. Der Kolben wird dann geöffnet, die Gasleitungsröhren abgespült, und die Flüssigkeit sogleich mit Zinnchlorür bis zur ganz schwachen Uebersättigung titrirt. — Nach dem Erkalten (was wieder im Kohlensäurestrom geschehen kann) wird endlich der Ueberschuss der Zinnlösung wie in Nr. 51 bestimmt. — Von dem verbrauchten Gesammt-Volum der Zinnchlorürlösung ist dann sowohl der durch Jod ermittelte Ueberschuss als der für die Reduction des im Eisenoxydulsalze bereits enthaltenen Oxydes erforderlich gewesene Antheil abzuziehen. Bezeichnet t die hiernach bleibende Zahl der C. C. und *a* den Eisenwerth eines C. C. so gibt die Formel $t \,.\, a \frac{101,1}{168}$ die Menge des gefundenen Salpeters, und $t \,.\, a \frac{63}{168}$ die der Salpetersäure, NO_3H.

c. Oder man verwandelt den Salpeter durch Glühen mit dem halben Gewicht Kienruss und dem 6fachen Gewicht verknistertem Kochsalz in kohlens. Kali,

bestimmt alkalimetrisch (nach Nr. 37) den Kaligehalt und berechnet hieraus den reinen Salpeter.

53. Bestimmung der Härte des Wassers.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Seife bildet beim Umschütteln einen Schaum. Kalk- und Magnesiasalze werden durch Seifen mit alkalischer Basis (öl- oder talgs. Alkali) unter Bildung von unlöslichen Kalk- und Magnesiaseifen zerlegt. In einer Kalk- oder Magnesiasalze enthaltenden Flüssigkeit entsteht mithin auf Zusatz von Seifenlösung beim Umschütteln erst dann ein bleibender Schaum, wenn der Kalk und alle Magnesia gefällt und ein Ueberschuss von Seifenlösung zugesetzt worden ist. Wird die ganze vorhandene Menge von Kalk und Magnesia (durch Zusatz von kohlens. Natron) in kohlens. Salze verwandelt und ist die Verdünnung hinreichend, um diese in Lösung zu erhalten, so ist das zur Schaumbildung erforderliche Volum der Seifenlösung proportional dem Gehalt an den genannten Salzen. Ihre Menge kann demnach bestimmt werden, wenn man eine Seifenlösung anwendet, die mit einer Kalklösung von bekanntem Gehalt titrirt worden ist.

Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

1) Eine normale Gypslösung. Man löst 0,1 Grm. krystallisirten schwefels. Kalk, $SO_4Ca + 2H_2O$, in Wasser und verdünnt zum Volum von 254,3 C. C.
125 C. C. dieser Lösung enthalten 16 Milligr. Kalk.
100 C. C. - - - 12,8 - -

2) Eine weingeistige Lösung von Natronölseife.

30 Grm. stark ausgetrockneter, etwa 12 pCt Wasser haltender Natronölseife werden in 3 Liter Alkohol von 86 pCt. gelöst und die trübe Lösung filtrirt. 200 Grm. dieser Lösung werden mit 150 Grm. Wasser und dann mit 130 Grm. Weingeist von 48 pCt. gemischt. Um dieser Lösung genau die erforderliche Stärke zu geben, bringt man 100 C. C. der Gypslösung 1) in eine 400 C. C. fassende, mit eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche, setzt 4 C. C. einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natron und alsdann die Seifenlösung allmählig und unter öfterem Umschütteln der Flasche zu. Sobald die Schaumbildung beginnt, ist die Lösung nur noch tropfenweise zuzufügen und jedesmal kräftig umzuschütteln, bis ein 5 Minuten lang bleibender dichter Schaum entsteht, der auch durch blosses Schütteln wieder zum Vorschein kommt, wenn er in der Ruhe verschwunden ist. Man liest die Zahl der verbrauchten C. C. Seifenlösung ab und verdünnt dann mit Weingeist von 48 pCt. so weit, dass 100 C. C. der Gypslösung genau 32 C. C. Seifenlösung erfordern.

Die Prüfung der Wässer nach diesem Verfahren wird mit 100 C. C. derselben, unter Zusatz von 4 C. C. einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natron, ganz in der angegebenen Weise ausgeführt. Je 2 C. C. der titrirten Seifenlösung, die für 100 C. C. des Wassers bis zur Schaumbildung erfordert werden, entsprechen einem Härtegrad (nach Clark), d. h. sie zeigen 0,8 Milligr. Kalk an; Wasser von 16 Härtegraden enthält demnach 16 $\times$ 0,8 = 12,8

Milligr. Kalk in 100 C. C. und erfordert für dieses Volum 32 C. C. der normalen Seifenlösung, wie die Gypslösung selbst.

Da die Menge der verbrauchten Seifenlösung bei grossem Kalkgehalt diesem nicht mehr proportional bleibt, so hat man, im Falle mehr als 32 C. C. nothwendig waren, das Wasser zu einem zweiten genauen Versuche auf das doppelte oder dreifache Volum zu verdünnen, um es wie angegeben zu prüfen.

Magnesiasalze verhalten sich gegen Seifenlösung wie Kalksalze. Enthält ein Wasser (qualitativ nachzuweisende) Magnesia, so gibt der Versuch eine derselben äquivalente Menge Kalk. Enthält ein Wasser kohlens. Kalk in freier Kohlensäure gelöst, neben anderen Kalksalzen, so wird dasselbe durch Aufkochen kalkärmer. Die Prüfung des frischen Wassers gibt dann grösseren Kalkgehalt (ganze Härte) als das gekochte (bleibende Härte). Der Unterschied beider ist die temporäre Härte.

54. Bestimmung von Zucker und Stärkemehl.

Traubenzucker (Stärkezucker, Harnzucker, Schleimzucker) bewirken beim Erhitzen mit einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd unter Entfärbung derselben eine Fällung von rothem Kupferoxydul und zwar in dem Verhältniss, dass 1 Mol. des Zuckers, $C_6H_{12}O_6 =$ 180 Th., den Kupfergehalt von 5 Mol. Kupfervitriol, $5(SO_4Cu + 5H_2O) =$ 1247 Th. als Oxydul abscheiden. Wendet man bei Ausführung der Probe ein bestimmtes Vol. einer alkalischen Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalt an, so ergibt sich der

Gehalt einer Traubenzuckerlösung aus dem zur völligen Reduction verbrauchten Volum derselben.

Die erforderliche Probeflüssigkeit wird erhalten, indem man eine Auflösung von 34,65 Grm. Kupfervitriol (durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser, nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure gereinigt) in 200 C. C. Wasser mit einer Auflösung von 173 Grm. weins. Natronkali in 480 C. C. Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gewicht mischt und die Flüssigkeit bei + 15° C. auf 1000 C. C. verdünnt.*) 10 C. C. dieser Probelösung entsprechen 0,050 Grm. getrocknetem Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$.

Bei der Untersuchung einer zuckerhaltigen Flüssigkeit verdünnt man ein bestimmtes Gewicht derselben bis zu dem 10—20fachen Volum, so dass sie höchstens 1 pCt. Zucker enthält (10 C. C. Traubensaft verdünnt man z. B. auf 200 C. C.). Vorhandene eiweissartige Stoffe werden durch basisch essigs. Blei ausgefällt; dunkel gefärbte Flüssigkeiten (z. B. Pflanzensäfte) klärt man durch Erhitzen mit einigen Tropfen Kalkmilch und Filtriren durch Thierkohle; das Filtrat wird dann sammt dem Waschwasser auf ein bestimmtes Volum gebracht, welches den geeigneten 1 pCt. nicht überschreitenden Zuckergehalt hat.

Zur annähernden Bestimmung bringt man nun 10 C. C. der Probeflüssigkeit in ein Porzellanschäl-

*) Die bei Lichtabschluss in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahrende Probelösung darf beim Erhitzen für sich oder unter Zusatz von etwas verd. Natronlauge, kein Kupferoxydul ausscheiden.

chen, verdünnt mit 40 C. C. Wasser, erhitzt im Wasserbade und tropft die Zuckerlösung aus der Bürette der stets heissen Flüssigkeit so lange zu, bis alles Kupferoxyd gerade reducirt, d. h. die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Je näher man diesem Puncte kommt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag von Kupferoxydul. Man filtrirt dann einen kleinen Theil der Flüssigkeit ab, prüft, ob dieselbe sich auf Zusatz eines Tropfens der Zuckerlösung noch wolkig trübt, giesst in diesem Falle die Probe wieder in die Schale zurück und setzt weitere Zuckerlösung zu, bis die Reaction nicht mehr eintritt (bei Ueberschuss von Zucker färbt sich die überstehende Flüssigkeit gelb). Hat man nun z. B. 10 C. C. einer Traubenzuckerlösung verbraucht, so werden zur Controle 10 C. C. der Probeflüssigkeit mit 40 C. C. Wasser im Wasserbade erhitzt, 10 C. C. der Zuckerlösung zugesetzt, das Feuer nach einigen Augenblicken entfernt und die Flüssigkeit nach kurzer Ruhe möglichst rasch auf ein benetztes Filter gegeben. Zeigt sich das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder einer sehr verd. Ferrocyankaliumlösung kupferfrei, so wiederholt man die Probe mit etwa 9,6 C. C. der Zuckerlösung. Tritt die Kupferreaction hier noch auf, so enthalten 100 C. C. der geprüften Flüssigkeit zwischen 5,0 und 5,2 Grm. Traubenzucker.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, *Rohrzucker*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, *Stärkemehl* oder *Dextrin*, $xC_6H_{10}O_5$, sind zur Bestimmung nach diesem Verfahren vorher in

Traubenzucker (oder in ein Gemenge von Traubenzucker mit einer anderen gegen die Kupferlösung wie dieser sich verhaltenden Zuckerart) zu verwandeln. Es genügt hierzu beim Milchzucker einstündiges Sieden der verd. Lösung mit 10 bis 12 Tropfen verd. Schwefelsäure (1 Th. conc. Säure, 5 Th. Wasser) unter Ersatz des verdampfenden Wassers; von der Rohrzuckerlösung, (z. B. von geklärtem Runkelrübensaft) werden etwa 15 bis 20 C. C. mit 12 Tropfen der verd. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden lang im Sieden erhalten; mit Stärkemehl oder Dextrin gelingt die Umwandlung am vollständigsten, wenn man etwa 0,5 Grm. derselben mit 10 C. C. Wasser und 1,5 C. C. verd. Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren 3 bis 6 Stunden lang etwas über 100° (z. B. in einer siedenden gesättigten Kochsalzlösung) erhitzt. Die erhaltenen Zuckerlösungen sind alsdann, nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron und entsprechender Verdünnung, wie angegeben auf ihren Gehalt zu prüfen.

Es entsprechen:

100 Th. gefundenen Traubenzuckers:	oder	10 C. C. der Probelösung (=0,050 Traubenzucker:)
100 Th. Milchzucker		0,050 Milchzucker
95 „ Rohrzucker		0,0475 Rohrzucker
90 „ Stärke oder Dextrin		0,045 Stärke oder Dextrin.

Da der Milchzucker unmittelbar und ohne vorgängige Behandlung mit Schwefelsäure die alkalische Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul reducirt, so lässt

sich seine Bestimmung auch direct ausführen. 240 Th. bei 100⁰ getrockneten Milchzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, scheiden in diesem Fall dieselbe Menge Kupferoxydul ab, wie 180 Th. Traubenzucker, oder es entsprechen dann 10 C. C. der Probelösung 0,067 Grm. Milchzucker.

Die Bestimmung des Zuckers u. s. w. kann auch in der Art geschehen, dass man ein bestimmtes Vol. der verd. Zuckerlösung mit einem kleinen Ueberschuss der alkalischen Probekupferlösung etwa 10 Minuten lang erwärmt und das abgeschiedene, mit heissem Wasser gewaschene und bei 100⁰ getrocknete Kupferoxydul oder das durch Glühen unter Luftzutritt und unter Befeuchten mit Salpetersäure daraus entstehende Kupferoxyd wiegt. 100 Th. Traubenzucker entsprechen in diesem Fall 198,2 Th. Cu_2O oder 220,5 Th. CuO.

55. **Analyse der Milch.**

Man verdampft etwa 15—20 Grm. Milch mit einer gewogenen Menge (etwa 3—4 Grm.) gebrannten, befeuchteten und wieder getrockneten Gypses im Wasserbade zur Trockne. Durch Wägung erhält man das Gesammtgewicht der nicht flüchtigen Bestandtheile (und somit den Wassergehalt). Ein bestimmter Theil des zerriebenen Rückstandes wird wiederholt mit Aether behandelt; durch Wägen des getrockneten Rückstandes erhält man (als Gewichtsverlust) die Menge der Butter. Man behandelt nun wiederholt mit Weingeist (von 0,85 sp. Gew.) und wiegt wieder; der Gewichtsverlust drückt die Menge des Milchzuckers und der in

Weingeist löslichen Salze aus; zieht man von dem Gewicht des Rückstandes das des zugesetzten Gypses ab, so erhält man die Menge des Caseïns und der unlöslichen Salze. Zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze verdampft man eine andere Portion Milch und glüht den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist; ihre genauere Analyse geschieht wie die einer Asche (Nr. 34). Zur Ermittelung des Milchzuckers versetzt man etwa 50—60 Grm. Milch mit etwas Essigsäure, erwärmt auf 50—60°, filtrirt und verwendet die so erhaltenen Molken zur Zuckerbestimmung mit einer alkalischen Kupfervitriollösung (Nr. 54). — Oder man verdünnt 20 C. C. Milch mit 80 C. C. Wasser und fügt unter Umschütteln 5 bis 6 Tropfen Essigsäure zu. Das gebildete Coagulum wird abfiltrirt und zuerst mit ganz wenig Wasser, dann mit wässrigem Weingeist gewaschen, ohne die Waschflüssigkeit mit dem ersten Filtrat zu mischen. Das vom Filter abgelöste Coagulum wird in wasserfreiem Alkohol vertheilt und nach nochmaligem Abfiltriren mit Aether, der $^1/_{10}$ absoluten Alkohol enthält, so lange gewaschen, als die ablaufende Flüssigkeit noch einen Gehalt an Fett zeigt. Der ungelöste Theil liefert nach dem Trocknen und Wägen das Caseïn, die Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen im Wasserbade die Butter. Das von dem Coagulum abgelaufene Milchserum wird in 3 Portionen getheilt, von denen die eine zur Bestimmung des Milchzuckers (nach Nr. 54), die andere zur Bestimmung der Asche dient. Die dritte Portion wird (zur Bestimmung des Albumins und eines an-

dern Proteïnkörpers) unter Umrühren zum Sieden erhitzt, und das coagulirte Albumin, nach dem Abfiltriren, mit Wasser, Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen und auf einem Uhrglas bei 100⁰ getrocknet und gewogen. Das Filtrat liefert mit einigen Tropfen salpeters. Quecksilberoxyd einen Niederschlag, dessen Gewicht, nach Abzug von 20 pCt. Quecksilberoxyd, dem des Proteïnkörpers entspricht.

56. Analyse des Harns.

1. Man bestimmt das spec. Gewicht.

2. Das Gesammtgewicht der im Harn aufgelösten *organischen Stoffe und feuerbeständigen Salze* (und somit auch des Wassers) erfährt man durch Verdampfen von etwa 15—20 Grm. Harn und Wägen des bei 110⁰ getrockneten Rückstandes; glüht man diesen Rückstand in einem Porzellantiegel, unter Befeuchten mit etwas Salpetersäure, bis zum Verschwinden der Kohle, so erhält man die Menge der *feuerbeständigen Salze*. Ihre nähere Untersuchung geschieht wie die einer Asche (Nr. 34).

3. *Harnsäure.* — Eine grössere Menge des Harns (etwa 200 Grm.) wird mit Salzsäure angesäuert und die nach 2 Tagen abgeschiedene Harnsäure auf ein gewogenes Filter gebracht; oder man versetzt den in Alkohol unlöslichen Rückstand des verdampften Harns mit verd. Salzsäure und bringt die ungelöst bleibende Harnsäure auf's Filtrum.

4. *Chlornatrium.* — Man verdampft 10 C. C. Harn mit etwa 1 Grm. reinem Salpeter in einer Platinschale zur Trockne, glüht den Rückstand vorsichtig

bis zum Weisswerden, löst in Wasser und bestimmt in dem mit Salpetersäure neutralisirten Filtrat die Menge des Chlors durch Fällung mit salpeters. Silber (nach Nr. 3 a) oder volumetrisch (nach Nr. 49).

5. *Harnstoff.* — Die Bestimmung gründet sich darauf, dass der Harnstoff in sehr verd., neutral bleibender Lösung durch salpeters. Quecksilberoxyd vollkommen als weisses salpeters. Harnstoff-Quecksilberoxyd, $2CH_4N_2O + (NO_3)_2Hg + 3HgO$, ausgefällt wird. 2 Mol. (120 Th.) Harnstoff erfordern demnach 4 Mol. (864 Th.) Quecksilberoxyd (oder 0,100 Grm. Harnstoff 0,720 Grm. Quecksilberoxyd) zur Fällung. Zur Erkennung der beendigten Ausfällung ist jedoch der Zusatz eines kleinen Ueberschusses des Fällungsmittels (auf 0,100 Grm. Harnstoff 0,772 Grm. Quecksilberoxyd) nöthig; dieser Ueberschuss bedingt, als Zeichen der beendigten Reaction, eine gelbe Färbung des ursprünglich weissen Niederschlags, wenn man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit mit etwas zweifach-kohlens. Natron vermischt.

Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

a. Eine wässrige Lösung von reinem Harnstoff, welche in 200 C. C. 4 Grm., also in 1 C. C. 0,020 Grm. Harnstoff enthält.

b. Eine Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd, in 10 C. C. 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthaltend. 10 C. C. derselben entsprechen 0,100 Grm. Harnstoff. Sie wird erhalten durch Lösen von 77,2 Grm. Quecksilberoxyd in Salpetersäure, Verdunsten bis zur Syrupconsistenz und Verdünnen mit Wasser annähernd

bis zu 1 Liter*). Die annähernd richtige normale Quecksilberlösung wird nun mit der Harnstofflösung (a) genau titrirt. Man lässt zu 10 C. C. der letzteren (= 0,200 Grm. Harnstoff), indem man durch zeitweiligen Zusatz kleiner Mengen von kohlens. Kalk die Flüssigkeit möglichst neutral erhält, aus der Bürette so lange Quecksilberlösung zufliessen, bis eine Probe der Mischung, auf einem Uhrglas mit zweifach kohlens. Natron benetzt**), eine deutliche gelbe Färbung zeigt. Waren hierzu z. B. 19,25 C. C. nothwendig, so werden je 192,5 Vol. der Quecksilberlösung durch Wasserzusatz auf 200 Vol. ergänzt. Eine neue Probe muss bei Anwendung von 20 C. C. die gelbe Färbung geben.

Zur Bestimmung des Harnstoffs nach diesem Verfahren ist es nöthig, alle Phosphorsäure und Schwefelsäure aus dem Harn zu entfernen. Es dient hierzu eine Mischung von 1 Vol. einer kalt gesättigten Lösung von salpeters. Baryt mit 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser. Man vermischt zu diesem Zweck 2 Vol. des zu prüfenden Harns mit 1 Vol. der eben erwähnten Barytlösung, filtrirt und verwendet von dem Filtrat

*) War das angewendete Quecksilberoxyd scharf getrocknet und vollkommen rein, und fand beim Verdunsten kein Verlust statt, so hat die genau auf 1 Liter verdünnte Lösung die normale Stärke.

**) Zerriebenes und ausgewaschenes zweifach-kohlens. Natron wird mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrührt, von welchem sich mit dem Glasstabe einzelne Tropfen nehmen lassen, die auf einem Uhrglas mit einzelnen Tropfen der zu prüfenden Mischung in Berührung gebracht werden.

je 15 C. C. (entsprechend 10 C. C. Harn) zur Bestimmung des Harnstoffs, indem man aus einer Quetschhahn-Bürette die normale Quecksilberlösung zutröpfelt, bis ein Tropfen der Mischung in Berührung mit zweifach-kohlens. Natron eine deutliche gelbe Färbung zeigt. Man liest nun die Anzahl der verbrauchten C. C. der Quecksilberlösung ab; sie geben mit 10 multiplicirt die Anzahl der Milligramme Harnstoff, die in 10 C. C. Harn enthalten waren. Ein Verbrauch von 15 C. C. Quecksilberlösung entspräche z. B. 0,150 Grm. Harnstoff in 10 C. C. Harn oder 15 Grm. in 1000 C. C.

Da einerseits der Kochsalzgehalt des Harns, andererseits ein Gehalt an Harnstoff, der mehr als 2 oder weniger als 1 pCt. beträgt, einen Fehler der erhaltenen Resultate bedingt, so ist denselben durch eine Correctur Rechnung zu tragen.

Der Kochsalzgehalt des Harns bewirkt einen Fehler, sofern salpeters. Quecksilberoxyd und Chlornatrium sich in salpeters. Natron und Quecksilberchlorid umsetzen*), welches letztere, da es auf den Harnstoff nicht fällend wirkt, einen grösseren Verbrauch der Quecksilberlösung, also ein zu hohes Resultat hervorruft. Bei einem geringen Kochsalzgehalt kann der Fehler vernachlässigt werden; bei einem Gehalt von 1 bis 1,5 pCt. Kochsalz lässt sich das Resultat mit annähernder Genauigkeit corrigiren, indem man von der Anzahl der (auf 10 C. C. Harn) ver-

*) $(NO_3)_2Hg + 2NaCl = 2NO_3Na + HgCl_2$.

brauchten C. C. Quecksilberlösung 2 C. C. abzieht. Bei sehr genauen Bestimmungen ist der (nach Nr. 56, 4) bestimmte Chlorgehalt durch eine titrirte Silberlösung vorher auszufällen. — Der Fehler, welcher entsteht, wenn der Harn über 2 pCt. Harnstoff (also mehr als die Harnstofflösung, mittelst welcher die Quecksilberlösung titrirt wurde) enthält, wird beseitigt, indem man für je 2 C. C. Quecksilberlösung, die mehr als 30 C. C. zur Fällung verbraucht werden, vor der Endprobe mit zweifach-kohlens. Natron 1 C. C. Wasser zufügt; bei einem 1 pCt. oder weniger betragenden Harnstoffgehalt zieht man umgekehrt für je 5 C. C. Quecksilberlösung, die man weniger als 30 C. C. braucht, 0,1 C. C. vom Gesammtverbrauch ab. Waren z. B. 25 C. C. erforderlich, so berechnet man nur 24,9 C. C. = 0,249 Grm. Harnstoff.

6) *Bestimmung des Ammoniaks.* — Man bringt in ein flaches, auf einer mattgeschliffenen Glasplatte stehendes Gefäss 20 C. C. des zu prüfenden Harns und stellt auf einem Glastriangel ein anderes flaches Gefäss darüber, welches 10 C. C. titrirte Schwefelsäure (Nr. 37) enthält. Man bringt nun etwa 10 C. C. Kalkmilch zu dem Harn, bedeckt das Ganze mit einer unten abgeschliffenen Glasglocke und lässt bei aufgesetzter Glocke 48 Stunden stehen, wo die Schwefelsäure alles Ammoniak absorbirt hat. Die nicht gesättigte Säure wird (nach Nr. 38) mit Probenatron titrirt.

7. *Bestimmung des Kreatinins.* — Sie beruht auf der Unlöslichkeit des Kreatinin-Chlorzinks, $2C_4H_7N_3O$

$+ ZnCl_2$, in Alkohol. — Man versetzt 200 bis 300 C. C. des frischen Harns mit wenig Kalkmilch und dann mit einer verd. Lösung von Chlorcalcium, so lange noch eine Fällung entsteht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird sammt dem Waschwasser auf dem Wasserbad rasch zum Syrup verdunstet, dieser noch warm mit 40 C. C. 95procentigen Alkohols angerührt, die Mischung nach 6—8stündigem Stehen an einem kühlen Ort auf einem kleinen Filtrum abfiltrirt, der Filterinhalt mit wenig Weingeist nachgewaschen und das 50 bis 60 C. C. betragende Filtrat mit $^1/_2$ C. C. einer neutralen alkoholischen Lösung von Chlorzink (von dem spec. Gew. 1,2) versetzt. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink wird auf einem bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, mit wenig Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100^0 gewogen. Die Verbindung enthält 64,4 pCt. Kreatinin.

8) *Bestimmung der Phosphorsäure.* — Man versetzt 150—200 C. C. des Harns mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, sodann mit Essigsäure bis zum Verschwinden derselben und fällt mit oxals. Kali oder oxals. Ammoniak. Nach mehrstündiger Digestion wird der oxals. Kalk abfiltrirt, das (Magnesia, überschüssige Phosphorsäure und Alkalien enthaltende) Filtrat mit Ammoniak übersättigt und mit einer Mischung von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag ist wie in Nr. 6a angegeben zu behandeln. Ist die ge-

glühte pyrophosphors. Magnesia sehr kohlehaltig, so erhält man durch Wiederauflösen derselben in heisser Salpetersäure, Filtriren und nochmaliges Fällen ein genaueres Resultat. Wird der Harn mit Ammoniak gefällt und der gewaschene Niederschlag nach dem Lösen in Essigsäure in der eben angegebenen Weise behandelt, so erhält man die Menge der an Kalk und Magnesia gebundenen Phosphorsäure. Im Filtrate des Ammoniakniederschlags kann sodann der an Alkalien gebundene Antheil derselben bestimmt werden. Eine genaue Scheidung ist jedoch wegen der Löslichkeit des phosphors. Kalks in Ammoniaksalzen auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Oder man bestimmt die Phosphorsäure volumetrisch mit einer Lösung von essigs. Uranoxyd, welche mittelst einer (in 50 C. C. 0,1 Grm. PO_4 enthaltenden) Lösung von phosphors. Natron so titrirt ist, dass 1 C. C. derselben 0,005 Grm. des Phosphorsäure-Restes PO_4 anzeigt. — Man versetzt 50 C. C. filtrirten Harn mit 5 C. C. einer 10procentigen, stark mit Essigsäure angesäuerten Lösung von essigs. Natron und lässt dann in die erwärmte Flüssigkeit die normale Uranlösung zufliessen, bis in einigen Tropfen der Mischung durch einen Tropfen einer verd. Lösung von Ferrocyankalium auf einer Porzellanfläche ein bleibender und deutlicher röthlichbrauner Schimmer hervorgerufen wird (vgl. S. 176). Die verbrauchten C. C. der Uranlösung geben, mit 5 multiplicirt, für 50 C. C. den Betrag der Phosphorsäure (PO_4) in Milligrammen.

Einen etwaigen Zuckergehalt des Harns bestimmt man nach Nr. 54; einen Albumingehalt durch Erhitzen des mit *einem* Tropfen Essigsäure versetzten Harns und Abfiltriren des coagulirten mit heissem Wasser, schliesslich mit Alkohol zu waschenden und bei 110° zu trocknenden Albumins.

Fünfte Abtheilung.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen auf giftige Substanzen.

---

57. Aufsuchung des Arsen's in gerichtlichen Fällen.

Bei Ausführung einer gerichtlichen Untersuchung, welche die Aufsuchung des Arsen's bezweckt, ist es Aufgabe des Chemikers, dieses Element in Substanz, als metallisches Arsen herzustellen und der Behörde vorzulegen, da es nur in dieser Form mit so charakteristischen Eigenschaften begabt ist, dass es mit keinem anderen Körper verwechselt werden kann.

Vor der chemischen Untersuchung hat man sich zu überzeugen, ob nicht der Inhalt des Magens und Darmkanals oder die ausgebrochenen Massen noch ungelöste arsenige Säure oder (durch den Fäulnissprocess entstandenes) Schwefelarsen beigemengt enthalten. Dies geschieht durch sorgfältige Betrachtung der in Porzellanschalen ausgebreiteten Massen oder durch Verdünnen derselben mit Wasser und Abschlämmen der leichteren organischen Substanzen. — Findet man milchweisse Körnchen, welche die Eigenschaften der arsenigen Säure (S. 125) besitzen, so

reducirt man hieraus das Arsen mittelst Kohle (nach S. 130) oder im Marsh'schen Apparate (S. 128).

Auf der Eigenschaft, welche die Lösungen krystallisirbarer Substanzen (Krystalloide), nicht aber jene der unkrystallisirbaren Körper (Colloide) besitzen, durch Membranen zu diffundiren, beruht folgendes in manchen Fällen anwendbare Verfahren zur Isolirung der arsenigen Säure (sowie der Metallsalze und der Salze organischer Basen) aus Gemengen mit unkrystallisirbaren Substanzen. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit oder die zerkleinerte in Wasser vertheilte feste Substanz in eine Diffusionszelle (einen mindestens zwei Zoll tiefen Reif von Gutta percha oder Glas, über welchen ein Boden von Pergamentpapier festgebunden ist) und senkt diesen Apparat (Dialysator) in einen Glascylinder, der etwa viermal so viel Wasser enthält, als die Flüssigkeit im Dialysator beträgt, und zwar in der Weise, dass das äussere Wasser nur wenig höher steht, als die untere Fläche des Pergamentpapierbodens. Nach 24stündiger Diffusion ist im Falle der Anwesenheit löslicher Arsenverbindungen ein Theil derselben, zugleich mit andern Krystalloiden, in das äussere Wasser übergegangen; durch fortgesetzte Diffusion mit erneutem Wasser lässt sich der grösste Theil, doch nicht die ganze Menge derselben gewinnen. Man concentrirt diese Lösung durch Verdampfen, säuert sie mit Salzsäure an, sättigt mit Schwefelwasserstoff und verfährt weiter wie unten angegeben. — Blieb dieser Versuch ohne Erfolg, und liess sich das Arsen auch nicht in Substanz nach-

weisen, so hat man die ganze Masse von organischer Materie der Contenta, des Ausgebrochenen, der Speisen, den Magen und Darmkanal u. s. w. zu zersetzen und aufzulösen*).

Breiförmige Massen sättigt man, unter Erwärmung, vollkommen mit gewaschenem Chlorgas, erhitzt dann nahe zum Sieden zur Verjagung des Chlorüberschusses und filtrirt durch smaltefreies Papier. Magen und Darmkanal, so wie andere Organmassen löst man fein zerschnitten in möglichst wenig Kalilauge in der Wärme, übersättigt mit verd. Schwefelsäure und behandelt die coagulirte Masse mit Chlorgas. Oder man setzt der zerschnittenen, mit verd. Salzsäure zu einem Brei angerührten und im Wasserbade erwärmten Masse nach und nach kleine Mengen (bleifreies) chlors. Kali zu, bis die Flüssigkeit hellgelb und dünn geworden ist, erhitzt dann noch eine Zeit lang, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht das Ungelöste auf dem Filter mit heissem Wasser. Das Filtrat wird durch

*) Es versteht sich von selbst, dass dieser Operation eine umsichtige Prüfung aller dabei zu verwendenden Materialien (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Zink, Salpeter, chlors. Kali, Kalihydrat) und auch der Geräthe, selbst des Papiers, auf einen möglichen Gehalt an Arsen vorausgehen muss. Dies geschieht am zweckmässigsten im Marsh'schen Apparat; das chlors. Kali verwandelt man hierzu vorher durch Schmelzen in Chlorkalium, den Salpeter und das Kalihydrat durch Schwefelsäure in schwefels. Salze. — Es ist ferner zu beachten, dass das Arsen in den Körper des Vergifteten durch Arzneimittel (Antimon- und Phosphorpräparate, selbst durch Eisenoxydhydrat) gelangt sein kann.

Verdunsten auf dem Wasserbad auf etwa ein Pfund eingeengt. Die so erhaltene Flüssigkeit sättigt man mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, indem man sie zur Beschleunigung der Fällung einige Zeit auf 60—70° erhitzt. Nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefäss (hat sich während dieser Zeit kein Niederschlag gebildet, so ist die Flüssigkeit unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zu concentriren) bringt man den von mitgefällten organischen Materien gewöhnlich schmutzig braun gefärbten Niederschlag*) auf ein möglichst kleines Filter, wäscht ihn, anfangs mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, aus, löst ihn durch Behandlung mit verd. Ammoniak (oder gesättigtem kohlens. Ammoniak) auf und verdampft die Lösung in gelinder Wärme. Der Rückstand wird mit rauchender (chlorfreier) Salpetersäure bis zur völligen Lösung erwärmt, mit Aetznatron gesättigt, wenn nöthig noch mit kohlens. und salpeters. Natron versetzt und die zur Trockne verdunstete Masse im Porzellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt. War ein gehöriger Ueberschuss von salpeters. Natron vorhanden, so wird sie zuerst braun, dann schwarz und schmilzt zuletzt ohne Verpuffung zu einem farblosen Liquidum. Die erkaltete Salzmasse wird nun mit conc. Schwefelsäure

*) Dieser Niederschlag kann, neben Arsen, auch Blei, Kupfer, Quecksilber und Antimon (überhaupt alle in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle) enthalten, worüber schon seine dunklere Farbe Aufschluss gibt. Sie bleiben bei der Behandlung mit Ammoniak ungelöst. Zink ist in der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit aufzusuchen.

erwärmt, bis alle Salpetersäure *völlig* verjagt ist, alsdann in wenig heissem Wasser gelöst und in den Marsh'schen Apparat gegossen. Es ist unerlässlich, dass dieser Apparat mit einer Trichterröhre zum Eingiessen der zu prüfenden Flüssigkeit versehen ist. Bevor man sie eingiesst, muss der Apparat schon mit Wasserstoff gefüllt sein, noch fortwährend Wasserstoff entwickeln und die schwer schmelzbare Röhre, durch welche das Gas strömt, an einer Stelle (in der Hälfte ihrer Länge) zum Glühen erhitzt sein. Man entwickelt das Wasserstoffgas aus reinem granulirten Zink mit geprüfter, mit 3 Th. Wasser verd. Schwefelsäure, welche man nach und nach zufügt. Ebenso wird die zu prüfende Flüssigkeit, damit kein Uebersteigen durch zu rasche Gasentwickelung eintreten kann, nur langsam und portionweise eingegossen. Kommen nach einstündigem Glühen der Glasröhre kein Spiegel und auf einer horizontal in die Flamme des ausströmenden Gases gehaltenen Porzellanfläche keine Flecke zum Vorschein, so ist die Abwesenheit des Arsens erwiesen. Entsteht ein Spiegel und Flecke, so ist ein Theil derselben zur sorgfältigen Prüfung auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zu verwenden, ein anderer Theil ist der Behörde vorzulegen. Der Metallspiegel in der Röhre muss namentlich die Eigenschaft haben, sich beim vorsichtigen Erhitzen zu verflüchtigen und an einer kälteren Stelle wieder abzusetzen, wobei das ausströmende Gas den charakteristischen Knoblauchgeruch annimmt.

Die Eigenschaft der arsenigen Säure, sich mit

conc. Salzsäure beim Erhitzen in Arsenchlorür und Wasser umzusetzen, bietet ein einfaches und sicheres Mittel zur Nachweisung des Arsens. Man bringt zu diesem *vorläufigen* Versuch einen Theil der zu prüfenden breiförmigen oder flüssigen Substanz in eine tubulirte mit Trichterröhre und Vorlage versehene Retorte, setzt 60—100 Grm. Kochsalz zu und sodann, während die Retorte im Sandbade erhitzt wird, eine zur vollständigen Zersetzung des Kochsalzes *unzureichende* Menge von reiner Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt worden ist. Bei hinreichender Concentration (entsprechend hohem Siedpunkte) findet die Destillation des Arsenchlorürs sogleich statt, bei grösserer Verdünnung erst nach einiger Zeit. Die Destillation, die auch mit rauchender Salzsäure vorgenommen werden kann, ist unter allen Umständen bis beinahe zur Trockne fortzuführen. Das Destillat enthält, neben Salzsäure, arsenige Säure und kann sogleich durch Schwefelwasserstoff oder in dem Marsh'schen Apparate geprüft werden. Wurde keine sichere Reaction erhalten, so ist der in der Retorte bleibende Rückstand noch zur Aufsuchung schwerer Metalle geeignet und der weiteren Behandlung nach dem vorher beschriebenen Verfahren (Zerstörung der organischen Substanz u. s. w.) zu unterwerfen. Bei Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure tritt im Destillate schweflige Säure auf.

Ist im Magen und Darmkanal kein Arsen gefunden worden und ist zu vermuthen, dass es theils durch Erbrechen und Stuhlgang ausgeleert, theils re-

sorbirt und in die Blutmasse und blutreichen Organe des Körpers übergeführt sei, so hat man mit Leber, Milz, Lunge, Herz und Nieren gerade so zu verfahren, wie eben angegeben. Enthielt die Blase Harn, so untersucht man diesen zuerst, indem man ihn mit Salzsäure schwach ansäuert und mit Schwefelwasserstoff sättigt.

58. Aufsuchung des Phosphors.

Nur der gewöhnliche Phosphor ist giftig. — Zu seiner Nachweisung in gerichtlichen Fällen destillirt man die verdächtige Substanz mit einer geeigneten Menge Wasser und etwas Schwefelsäure in einem Kolben in der Art, dass die Dämpfe durch ein Glasrohr treten müssen, welches zuerst vertikal aufwärts, dann horizontal, dann abwärts gerichtet ist. Der abwärts gerichtete Schenkel steht in einem gewöhnlichen gläsernen und mit kaltem Wasser stets gefüllten Kühlrohr. Die Destillation wird im Dunkeln vorgenommen. Da wo die Wasserdämpfe in den abgekühlten Theil des Rohrs eintreten, bemerkt man im Dunkeln fortwährend das deutlichste Leuchten; gewöhnlich einen leuchtenden Ring. In der Flasche, in welche das Destillat fliesst, findet man Phosphorkügelchen, und das Destillat selbst zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure; insbesondere gibt es im Marsh'schen Apparate das, mit intensiv grüner Flamme brennende Phosphorwasserstoffgas (S. 173). In einer Flüssigkeit, welche nur $^1/_{100000}$ Phosphor enthält, lässt sich derselbe in dieser Weise an dem lange anhaltenden Leuchten,

sowie an der Bildung der Phosphorkügelchen im Destillat mit Sicherheit nachweisen. Enthält das zu untersuchende Objekt Stoffe, welche das Leuchten des Phosphors hindern, und ist zugleich die Menge des letzteren so gering, dass im Destillat keine Kügelchen erhalten werden, so bringt man die mit Wasser verd. und mit Schwefelsäure angesäuerte Substanz in einen Kolben, der einerseits mit einem Kohlensäureapparat, andrerseits mit einer U förmigen, eine neutrale Lösung von salpeters. Silber enthaltenden Röhre in Verbindung steht, erhitzt den Kolben auf 60° bis 70° und leitet einen anhaltenden langsamen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit. Ist Phosphor vorhanden, so wird derselbe verflüchtigt und veranlasst in der Silberlösung die Bildung eines phosphorhaltigen Niederschlags, der im Marsh'schen Apparate reichliche Mengen eines mit grüner Flamme brennenden Gases liefert und bei der Behandlung mit Königswasser Chlorsilber und Phosphorsäure giebt. — Der Behörde muss der Phosphor in Substanz, oder die das Leuchten zeigende Flüssigkeit, oder der phosphorhaltige Silberniederschlag vorgelegt werden. Da in allen Speisen und thierischen Substanzen Phosphorsäure enthalten ist, so sind Reactionen auf Phosphorsäure, als Beweismittel für die Anwesenheit von Phosphor, ohne allen Werth.

59. Aufsuchung der Blausäure.

Eine, freie Blausäure oder auch Cyankalium enthaltende, Substanz besitzt den charakteristischen Ge-

ruch der ersteren, selbst wenn nur sehr geringe Mengen davon vorhanden sind. — Bei gerichtlichen Untersuchungen auf Blausäure destillirt man die zu prüfende Substanz aus einem Kolben, der mit einem gläsernen Kühlrohr in Verbindung steht, unter Zusatz von einer geeigneten Menge Wasser und so viel verd. Schwefelsäure, dass die Masse sauer reagirt. Die Vorlage enthält etwas destillirtes Wasser, in welches die Kühlröhre eintaucht. Enthielt die verdächtige Substanz Blausäure, so liefert ein Theil des Destillats zuerst mit Kalilauge, dann mit einem Eisenoxyduloxydsalz und zuletzt mit überschüssiger Salzsäure vermischt, einen Rückstand von Berlinerblau oder (bei Spuren von Blausäure) eine blaugrüne Flüssigkeit, aus der sich nach und nach blaue Flocken absetzen. — Einen anderen Theil des Destillats vermischt man mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium und verdampft im Wasserbade bis zur Trockne oder bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. War Blausäure vorhanden, so gibt der in Wasser gelöste und mit Salzsäure angesäuerte Rückstand auf Zusatz von Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (vgl. S. 238). — Man hat sich stets zu überzeugen, ob die verdächtige Substanz das Cyan nicht etwa in einer nichtgiftigen (aber durch Destillation mit einer Säure Blausäure liefernden) Form, z. B. als gelbes oder rothes Blutlaugensalz, enthalte. In diesem Fall liefert der wässrige Auszug der ursprünglichen Substanz auf Zusatz eines Eisenoxyduloxydsalzes direct einen Niederschlag von Berlinerblau.

60. Nachweisung organischer Basen.

A. Allgemeines Verhalten.

Die hier in Betracht kommenden natürlichen organischen Basen (Alkaloide) sind ausgezeichnet durch ihre energische oder giftige Wirkung auf den Organismus. Nur wenige sind flüssig und destillirbar, die meisten sind fest, amorph oder krystallisirbar, nicht oder unter theilweiser Zersetzung sublimirend. Alle enthalten Stickstoff und entwickeln, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak oder alkalisch reagirende Dämpfe. Die Salze sind meist löslicher in Wasser oder Alkohol als die freien Basen.

Die Reagentien, welche mit fast allen organischen Basen Niederschläge geben und die deshalb weniger zur Erkennung des einzelnen Individuums als zur Feststellung der basischen Natur der fraglichen Verbindung, sowie auch zur Abscheidung derselben aus noch andere Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten dienen, sind die folgenden:

Platinchlorid und *Goldchlorid* erzeugen in nicht zu verd. Lösungen der Salze der organ. Basen hellgelbe bis orangegelbe, amorphe oder krystallinische, in warmer Salzsäure lösliche Niederschläge der Doppelchloride.

Quecksilberchlorid: Weisse krystallinische Niederschläge, in Salzsäure löslich.

*Kaliumquecksilberjodid**): Weisse oder gelbliche, in Weingeist lösliche Niederschläge von amorpher oder krystallinischer Beschaffenheit.

*Kaliumcadmiumjodid***): Weisse amorphe, beim Stehen krystallinisch werdende Niederschläge.

*Kaliumwismuthjodid****): Aus wenig freie Schwefelsäure enthaltender Lösung orangerothe, amorphe Niederschläge, aus welchen die Base durch Erwärmen mit Natronlauge abgeschieden wird.

Lösung von Jod in Jodkalium: Braune, in Wasser, Weingeist und verd. Säuren unlösliche Niederschläge.

Gerbsäure: Weisse oder gelbliche Fällung, in Salzsäure löslich.

Phosphormolybdänsäure†): Hellgelbe bis dunkelgelbe, flockige oder pulvrige Niederschläge, unlöslich in Weingeist und verd. Mineralsäuren, durch Natronlauge unter Abscheidung der Base zersetzbar.

---

*) Lösung von 13,5 Grm. Quecksilberchlorid und 49,8 Grm. Jodkalium in 1 Liter Wasser.

**) Beim Erkalten sich nicht trübende Lösung von Jodcadmium in heisser conc. wässriger Jodkaliumlösung.

***) Wie die Cadmiumverbindung zu bereiten.

†) Darst. vgl. S. 9. — Oder man verdampft die Lösung des phosphormolybdäns. Ammoniaks (S. 149) in kohlens. Natron zur Trockne, erhitzt bis zur Entfernung des Ammoniaks und löst den Rückstand in 10 Th. Wasser unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet.

*Phosphorantimonsäure**): Weisse amorphe Niederschläge bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure.

*Metawolframsäure***): Weisse flockige Niederschläge.

B. Specielle Reactionen.

Zur Erkennung der einzelnen organischen Basen dient vielfach das Verhalten derselben gegen conc. Säuren, für sich oder bei Gegenwart oxydirender Agentien, sofern hierbei oft charakteristisch gefärbte Zersetzungsproducte auftreten. — In wichtigen oder zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, diese Reactionen durch Versuche mit reinen Präparaten, unter Einhaltung gleicher Bedingungen, zu controliren.

1. *Nicotin*, $C_{10}H_{14}N_2$. — Blassgelbes, giftiges, widrig nach Taback riechendes, scharf schmeckendes, das polarisirte Licht links ablenkendes Oel von alkalischer Reaction. Spec. Gew. 1,048. Wird an der Luft allmälig braun, siedet bei 240—250° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether und verd. Säuren. Die Salze sind in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich. Der mit ätzendem Alkali versetzten Lösung eines Nicotinsalzes kann die Base durch Schütteln mit Aether

*) Man vermischt 1 Vol. Antimonchlorid mit 3 Vol. einer conc. wässrigen Lösung von phosphors. Natron.

**) Man sättigt wolframs. Natron in der Siedhitze mit Wolframsäure, zersetzt die conc. Lösung mit Chlorbaryum und dann den abfiltrirten metawolframs. Baryt mit der erforderlichen Menge von Schwefelsäure. Die beim langsamen Verdunsten des Filtrats auskrystallisirende Metawolframsäure dient in wässriger Lösung als Reagens.

entzogen werden. Ein Tropfen Nicotin färbt sich beim Erwärmen mit *Salzsäure* (spec. Gew. 1,12) rothbraun und dann, nach dem Verdampfen und Erkalten, mit *Salpetersäure* (spec. Gew. 1,3) violettroth, nach und nach in orange übergehend. Aetherische *Jodlösung* scheidet aus einer verd. ätherischen Nicotinlösung nach kurzer Zeit rothbraune Krystalle oder einen braunen amorphen, nach einiger Zeit krystallinischen Niederschlag von jodw. Jodnicotin ab. — *Kaliumquecksilberjodid* erzeugt in wässriger Nicotinlösung einen weissen amorphen Niederschlag, der sich allmälig in deutlich ausgebildete Krystalle umwandelt.

2. *Coniin*, $C_8H_{15}N$. — Wasserhelles, an der Luft sich bräunendes, widrig riechendes, alkalisch reagirendes Oel, von dem spec. Gew. 0,89 und dem Siedp. 163^0. Nur schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzol und Chloroform löslich. Gegen Natronlauge und Aether, sowie gegen Jodquecksilberkalium verhalten sich die Salze wie die des Nicotins. Salzs. Coniin ist krystallisirbar; mit *salzs. Gas* färbt sich die Base zuerst purpurroth, dann indigblau; *Chlorwasser* erzeugt in der wässrigen Coniinlösung (nicht in Nicotin) eine weisse Fällung.

3. *Morphin*, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. — Farb- und geruchlose, bitter schmeckende, sechsseitige Prismen, in der Wärme unter Wasserverlust schmelzbar und wieder krystallinisch erstarrend. Löslich in 1000 Th. kalten, in 500 Th. siedenden Wassers mit alkalischer Reaction. Nur wenig löslich in Aether, Chloroform, etwas löslicher in heissem Weingeist oder Amylalko-

hol, unlöslich in Benzol. Leichtlöslich in ätzendem Alkali, schwerlöslich in Ammoniak. Die Lösung in ätzendem Alkali gibt an Aether nur wenig, an heissem Amylalkohol aber alles Morphin ab. Die meist krystallisirbaren Salze lösen sich leicht in Wasser oder Weingeist, nicht in Aether oder Amylalkohol. Die Lösungen wirken optisch links drehend. In conc. *Salpetersäure* löst sich das Morphin mit gelblichrother, in conc. *Schwefelsäure* mit graurother Farbe; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser und etwas chroms. Kali mahagonibraun; nach mehrstündigem Erwärmen auf 100—150^0 und Wiedererkalten auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure dunkelviolett und dann blutroth; conc. *Schwefelsäure*, welche nur $^1/_{2000}$ *molybdäns. Natron* enthält, löst das Morphin mit violettrother, nach und nach in grün, gelb und blauviolett übergehender Farbe. Eine ähnliche Färbung tritt ein, wenn zu einem Tropfen conc. Schwefelsäure einige Milligrm. einer Mischung von 1 Th. Morphin und 6 bis 8 Th. Zucker zugesetzt werden. Durch Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Reaction empfindlicher. Mit *neutralem Eisenchlorid* färben sich die Lösungen der Morphinsalze dunkelblau; freie Säure verhindert die Reaction. *Ferridcyankalium* wird durch Morphinsalze zu Ferrocyankalium reducirt. Eine Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium bewirkt deshalb auch in sehr verd. Lösungen der Morphinsalze eine blaue Färbung. Vermischt man eine warme Lösung eines Morphinsalzes mit *salpeters. Silber*, so scheidet sich metallisches Silber ab und die abge-

gossene Flüssigkeit färbt sich mit Salpetersäure blutroth. *Jodsäure* scheidet selbst aus verd. Morphinsalzlösungen Jod aus, erkennbar durch Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff. — *Kaliumcadmiumjodid* erzeugt einen amorphen, beim Stehen in glänzende Nadeln übergehenden Niederschlag.

4. *Codeïn*, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. — Farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, rhombische Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt krystallinisch. Leicht löslich (mit alkal. Reaction) in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Kali, löslich in Ammoniak; lenkt das polarisirte Licht nach links ab. Die Salze krystallisiren leicht und lösen sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — In conc. *Salpetersäure* löst sich das Codeïn mit gelber bis rother Farbe; die Lösung in conc. *Schwefelsäure* wird erst bei 150^0 dunkelbraungrün bis blau, nach dem Erkalten röthlich und nach Zusatz von etwas Salpetersäure blutroth. *Salpetersäurehaltige Schwefelsäure**) löst das Morphin mit braunvioletter bis blauer Farbe; conc. *Schwefelsäure* auf Zusatz einer Spur *molybdäns. Natrons* mit schmutzig grüner, dann blauer, schliesslich gelber Farbe. Gegen Zucker und Schwefelsäure zeigt das Codeïn das Verhalten des Morphins, unterscheidet sich aber von letzterem da-

---

*) 20 C. C. conc. Schwefelsäure und 10 Tropfen einer Mischung, welche auf 100 C. C. Wasser 6 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,25) enthält.

durch, dass es sich mit Eisenchlorid nicht blau färbt und Jodsäure nicht reducirt.

5. *Narcotin*, $C_{22}H_{23}NO_7$. — Farblose, geruch- und geschmacklose rhombische Säulen, schmelzbar und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Natronlauge und kohlens. Natron, schwerlöslich in Weingeist und Aether, leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Amylalkohol. Die Lösungen reagiren neutral, schmecken bitter und wirken linksdrehend. Die nur wenig beständigen, undeutlich krystallisirbaren Salze reagiren sauer und lösen sich in Wasser, Weingeist und Aether. In conc. *Salpetersäure* löst sich das Narcotin mit gelber bis braungelber Farbe; in conc. *Schwefelsäure* mit röthlichgelber Farbe, die beim Erwärmen orangeroth, blauviolett und granatroth, nach Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure gelbroth bis intensiv violettroth wird. In *molybdänsäurehaltiger conc. Schwefelsäure* löst es sich mit grüner, in orange, gelb und röthlichgelb übergehender Farbe. — *Chlorwasser* färbt die Lösung der Narcotinsalze grüngelb und nach Zusatz von Ammoniak gelbroth. Eisenchlorid und Jodsäure sind ohne Einwirkung.

6. *Narcein*, $C_{23}H_{29}NO_9$. — Farblose, schmelzbare und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrende, bitter schmeckende Nadeln. Unlöslich in Aether, schwerlöslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser oder Alkohol, in Ammoniak und verd. Natronlauge. Mit einer verd. Auflösung von *Jod in Jodkalium* färbt sich das Narcein (bei Vermeidung

eines Jodüberschusses) blau, ähnlich wie Stärkemehl; dieselbe Farbe tritt auf, wenn eine selbst sehr verd. Narceinlösung mit Kaliumzinkjodid und dann mit einem Tropfen Jodlösung vermischt wird. — Mit *Chlorwasser* und dann mit Ammoniak übergossen färbt sich das Narcein tief blutroth. *Eisenchlorid* bewirkt erst dann eine blaue Färbung, wenn das Narcein bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt war.

7. *Thebain*, $C_{19}H_{21}NO_3$. — Farblose quadratische Tafeln, unlöslich in Wasser, Natronlauge und Ammoniak, schwerlöslich in Amylalkohol, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether und verd. Säuren. Die Salze krystallisiren nur schwierig. Löst sich in conc. *reiner* oder *molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure* mit blutrother, allmälig gelbroth werdender Farbe. Eisenchlorid ist ohne Einwirkung.

8. *Papaverin*, $C_{21}H_{21}NO_4$. — Farblose Prismen, fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, leicht löslich in Benzol. Löst sich in *conc. reiner* oder *molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure* mit violettrother Farbe. *Kaliumcadmiumjodid* erzeugt in Papaverinlösungen einen aus perlmutterglänzenden Schuppen bestehenden Niederschlag. Eisenchlorid ist ohne Einwirkung.

9. *Strychnin*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. — Farb- und geruchlose rhombische Säulen; schmilzt beim Erwärmen und sublimirt fast unzersetzt. Löst sich kaum in Wasser, absolutem Alkohol, Aether oder Alkalien, leichter in wässrigem Weingeist, heissem Amylalkohol, Benzol, Chloroform und verd. Säuren. Die Salze sind nicht

krystallisirbar, schmecken äusserst bitter, reagiren alkalisch und wirken linksdrehend. In *conc. Salpetersäure* löst sich das Strychnin mit blassgelber, in der Wärme dunkelgelber Farbe; die Lösung in *conc. Schwefelsäure* ist farblos; bringt man dieselbe mit einem Körnchen *zweifach-chroms. Kalis* (oder eines anderen Oxydationsmittels, wie übermangans. Kali, Ferridcyankalium, Bleisuperoxyd) in Berührung, so entstehen blauviolette Streifen, die rasch kirschroth werden und dann verschwinden. *Ceroxyduloxyd* färbt die Lösung in conc. Schwefelsäure zuerst blau, dann violett und schliesslich dauernd kirschroth. — *Schwefelcyankalium* fällt die Strychninsalze weiss, *Ferridcyankalium* grünlichgelb, krystallinisch; *Chlorwasser* weiss, in Ammoniak beim Erwärmen löslich.

10. *Brucin*, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. — Farblose verwitternde Prismen oder Blättchen von bitterem Geschmack. Erstarrt nach dem Schmelzen amorph, sublimirt theilweise unzersetzt, löst sich kaum in Aether, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Amylalkohol, Chloroform und Benzol. Die Lösungen wirken linksdrehend. Die Salze sind krystallisirbar, schmecken bitter, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Conc. *Salpetersäure* löst das Brucin mit rother, beim Erwärmen in gelb übergehender Farbe; nach dem Verdünnen färbt sich diese Lösung auf Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelammonium intensiv violett. *Conc. Schwefelsäure* löst es mit schwach rosenrother Farbe, die auf Zusatz von etwas *zweifach-chroms. Kali* vor-

übergehend rothbraun, durch *Ceroxyduloxyd* orange bis gelb wird. In *salpetersäurehaltiger Schwefelsäure* löst es sich mit intensiv rother Farbe. Digerirt man ein Brucinsalz mit *Braunstein* und *verd. Schwefelsäure*, so färbt sich die überstehende Flüssigkeit gelbroth bis blutroth. *Chlorwasser* färbt Brucinlösungen violett bis roth und auf Zusatz von Ammoniak gelbbraun. *Ferridcyankalium* erzeugt einen gelben krystallinischen Niederschlag.

11. *Veratrin*, $C_{32}H_{52}N_2O_8$. — Weisses, in geringer Menge heftiges Niesen erregendes Pulver oder farblose Prismen, nach dem Schmelzen amorph erstarrend, kaum in Wasser, leichter in Alkohol, Amylalkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, von alkalischer Reaction und optisch inactiv. Die scharf schmeckenden Salze sind unkrystallisirbar, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Natronlauge fällt daraus die Base als im Ueberschuss unlöslichen, in Ammoniak etwas löslichen Niederschlag. In *conc. Schwefelsäure* löst sich das Veratrin bei gelindem Erwärmen mit anfangs gelbrother, dann blutrother bis carminrother Farbe; Bromwasser beschleunigt das Auftreten der Rothfärbung. Mit *salpetersäure-* oder *molybdänsäurehaltiger conc. Schwefelsäure* treten dieselben Farben, mit *Ceroxyduloxyd* eine röthlichbraune Färbung auf. Mit 2 Th. *Zucker* und einigen Tropfen *conc. Schwefelsäure* gemischt, tritt eine hellgelbe, in dunkelgrün, tiefblau und dann in braun übergehende Färbung auf. Die anfangs farblose Lösung in *conc. Salzsäure* färbt sich beim Kochen intensiv violett. *Chlorwasser*

bewirkt in den Lösungen der Veratrinsalze blassgelbe Färbung und Ammoniak erzeugt dann einen bräunlichrothen Niederschlag.

12. *Aconitin*, $C_{30}H_{47}NO_7$. — Amorphes, bitter und scharf schmeckendes, schon bei 80° schmelzendes und glasartig erstarrendes Pulver. Wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Amylalkohol, Aether und Benzol löslich; die Lösungen reagiren alkalisch, wirken linksdrehend und rufen eine Erweiterung der Pupille hervor. Die nur undeutlich krystallisirbaren Salze sind in Wasser und Weingeist löslich. Löst sich in *conc. Schwefelsäure* mit gelbbrauner Farbe, die durch Salpetersäure hellgelb, bei der Einwirkung von Bromdampf rothbraun und mit 1 Tropfen conc. Zuckerlösung rosenroth, schmutzig violett u. braun wird. Die Lösung in verd. *Phosphorsäure* färbt sich beim vorsichtigen Verdampfen in niedriger Temperatur violett.

13. *Atropin* (*Daturin*), $C_{17}H_{23}NO_3$. — Weisses Pulver oder glänzende, bei 90° schmelzende Nadeln von bitterem Geschmack und stark die Pupille erweiternder Wirkung. Wenig in Wasser, etwas mehr in Aether und Benzol, leicht in Weingeist, Amylalkohol und Chloroform löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und wirken schwach linksdrehend. Das schwefels. u. salzs. Salz sind krystallisirbar, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die anfangs farblose Lösung in *conc. Schwefelsäure* wird, unter Entwickelung des Geruchs nach Orangeblüthen, beim Erwärmen rothbraun und schwarz. Beim Erwärmen der Lösung in conc. Schwefelsäure mit einem Körnchen von *zweifach-chroms. Kali*

oder *molybdäns*. *Natron* entwickelt sich, auf Zusatz von etwas Wasser, der Geruch nach Bittermandelöl. — Das dem Atropin nahe stehende *Hyoscyamin*, bewirkt ebenfalls starke und anhaltende Erweiterung der Pupille.

14. *Colchicin*, $C_{17}H_{19}NO_5$. — Amorphes, bitter und scharf schmeckendes, leicht in Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform lösliches Pulver, ohne alkal. Reaction. Geht beim Erwärmen mit verd. Säuren in krystallisirbares Colchiceïn über. Färbt sich mit *conc. Salpetersäure* violett bis blauviolett, beim Verd. mit Wasser in gelb und mit Kali in orangeroth übergehend. Löst sich in *conc. Schwefelsäure* mit gelber Farbe, die auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure in dunkelbraun, violettbraun und gelb übergeht.

15. *Solanin*, $C_{43}H_{71}NO_{16}$. — Glänzende, bitter schmeckende, schwach alkalisch reagirende Prismen, fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol, heissem Amylalkohol und verd. Säuren. Die Salze sind in Aether unlöslich. Löst sich in *conc. Schwefelsäure* mit röthlichgelber, in Berührung mit Bromdampf in braun, mit Bromwasser in roth übergehender Farbe. Beim Kochen mit verd. Säuren zerfällt das Solanin in Solanidin und in Zucker, welcher letztere beim Erwärmen mit alkal. Kupferoxydlösung Kupferoxydul ausscheidet.

16. *Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Weisses amorphes, unter Wasseraufnahme krystallinisch werdendes Pulver, nur wenig in Wasser, aber leicht in Aether, Alkohol, Amylalkohol, Benzol und Chloroform löslich. Die meist krystallisirbaren Salze schmecken stark

bitter und wirken optisch links drehend. Die mit *Chlorwasser* vermischte Auflösung der Chininsalze färbt sich auf Zusatz von sehr wenig Ammoniak roth; bei mehr Ammoniak entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss des Ammoniaks mit smaragdgrüner Farbe löst. Säuren färben diese grüne Lösung beim Neutralisiren blau, beim Uebersättigen violett oder roth. Fügt man der mit Chlorwasser vermischten Lösung Ferrocyankalium und dann Ammoniak zu, so färbt sie sich dunkelroth. — Versetzt man die Lösung des schwefels. Chinins in Essigsäure mit einer alkoholischen Jodlösung, so scheiden sich nach einiger Zeit grosse, im auffallenden Lichte grün metallglänzende Krystalle von schwefels. Jodchinin (Herapathit) ab. Zur Prüfung des officinellen schwefels. Chinins, $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_4H_2 + 8H_2O$, auf einen Gehalt an anderen Chinabasen, zerreibt man 1 Th. des Salzes mit 10 Th. Wasser von gew. Temp., filtrirt nach halbstündigem Stehen und vermischt 5 C. C. des Filtrats allmälig mit 5 C. C. wässrigem Ammoniak (spec. Gew. 0,92); es entsteht eine klare Lösung, wenn das Chininsalz rein war. Zur Erkennung eines Morphingehalts im salzs. Chinin erwärmt man etwa 0,05 Grm. des fraglichen Salzes mit $^1/_2$ C. C. verd. Salpetersäure (1 Vol. Säure, 4 Vol. Wasser) vorsichtig auf 50—60°. Ist Morphin vorhanden, so färbt sich die Lösung gelb bis orangeroth, andernfalls bleibt sie ebenso farblos, als wenn dasselbe Salz nur mit verd. Schwefelsäure erwärmt wurde.

Das mit dem Chinin isomere, rechts drehende

Conchinin ist durch die Schwerlöslichkeit des jodwasserstoffs. Salzes leicht von den anderen Chinabasen zu unterscheiden und zu trennen. Man erwärmt 1 Th. des schwefels. Salzes mit 20 Th. Wasser auf 60°, fügt 1 Th. Jodkalium zu und filtrirt nach dem Erkalten das ausgeschiedene jodwasserstoffs. Conchinin ab. Bleibt das Filtrat auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak klar, so war das Conchininsalz rein, andernfalls enthielt es Chinin, Cinchonin oder Cinchonidin.

17. *Cinchonin*, $C_{20}H_{24}N_2O$. — Weisses erdiges Pulver oder glänzende Prismen, beim Erhitzen schmelzend und theilweise sublimirend. Schwerlöslich in Wasser, wässrigem Weingeist, Aether und Chloroform, leichter löslich in heissem absolutem Alkohol, Amylalkohol und Benzol. Reagirt schwach alkalisch und wirkt rechts drehend. Die meist krystallisirbaren Salze sind unlöslich in Aether, aber löslicher in Wasser und Alkohol als die Chininsalze. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben die Cinchoninsalze einen gelblichweissen Niederschlag, keine grüne Färbung.

Das dem Cinchonin isomere (wie das Conchinin auch als Chinidin bezeichnete) *Cinchonidin* unterscheidet sich von den übrigen Chinabasen durch die Schwerlöslichkeit des weins. Salzes. Zur Prüfung auf seine Reinheit löst man 1 Th. des schwefels. Salzes in 40 Th. Wasser von 60°, fügt 3 Th. weins. Natronkali zu und filtrirt nach einiger Zeit das ausgeschiedene krystallinische weins. Cinchonidin ab. Bei einem Gehalt von Cinchonin oder Conchinin trübt sich das Filtrat auf Zusatz von einem Tropfen Am-

moniak. Die Anwesenheit des Conchinins erkennt man an der Fällbarkeit durch Jodkalium. — Die schwefels. Salze aller Chinabasen lösen sich leicht in einem Gemisch von 2 Vol Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol. Unorganische Salze bleiben hierbei ungelöst.

C. Verfahren zur Isolirung organischer Basen in Vergiftungsfällen.

I. Das folgende Verfahren beruht auf der Löslichkeit der sauren weins. oder oxals. Salze der organischen Basen in Alkohol und Wasser, auf der Zersetzbarkeit dieser Salze durch zweifach-kohlens. (oder ätzendes) Alkali unter Abscheidung der Base, und auf der Löslichkeit der abgeschiedenen Base in Aether.

Breiartige Massen (den Inhalt des Magens und der Eingeweide; Speisen u. s. w.) erwärmt man mit dem doppelten Gewicht starken Alkohols unter Zusatz von $^1/_2$ bis 2 Grm. Weinsäure auf 70 bis 76° C. (Gewebe von Organen, Herz, Leber, Lunge u. s. w. befeuchtet man im fein zertheilten Zustande mit starkem Alkohol, presst aus und wiederholt dies bis zur Erschöpfung; dem Auszug setzt man die angegebene Menge Weinsäure zu). Nach völligem Erkalten wird abfiltrirt, das Unlösliche mit starkem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat im Vacuum oder in einem Luftstrom unter 36° verdunstet. Enthielt der Verdampfungsrückstand fette Materien oder andere unlösliche Stoffe, so bringt man die Flüssigkeit von Neuem auf ein befeuchtetes Filtrum und verdunstet das Filtrat im Vacuum oder über Schwefelsäure fast zur Trockne. Der Rückstand wird nun mit kaltem

absoluten Alkohol erschöpft, der Alkohol vorsichtig verdunstet und der in möglichst wenig Wasser gelöste saure Rückstand so lange mit gepulvertem doppelt kohlens. Natron versetzt, als noch Aufbrausen erfolgt. Das Ganze wird nun mit dem 4—5fachen Volum reinen Aethers geschüttelt und von dem klar abgegossenen Aether etwas auf einem Uhrglas der Verdunstung überlassen*). Ist eine flüchtige, flüssige Base (Nicotin oder Coniin) vorhanden, so bleiben ölartige Streifen, die sich nach und nach zu einem Tropfen ansammeln und beim Erwärmen den stechenden, unangenehmen, reizenden oder erstickenden Geruch derselben verbreiten; bei Anwesenheit einer der anderen Basen bleiben mehr oder weniger deutliche Spuren eines festen Rückstandes.

In dem Fall, wo eine *flüchtige flüssige* Base angedeutet ist, fügt man dem Inhalt des Gefässes, aus welchem man die Probe Aether abgegossen hatte, 1—2 C.C. starke Kalilauge zu, schüttelt von Neuem, giesst nach dem Ablagern den Aether ab und wiederholt die Behandlung mit Aether 3—4 mal, bis zur Erschöpfung des Gemenges. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nun mit 1—2 C. C. verd. Schwefelsäure (1 Th. Säure auf 5 Th. Wasser) vermischt, der nach dem Ablagern oben aufschwimmende Aether von der sauren Flüssigkeit decantirt und letz-

*) Behandelt man die schwach saure wässrige Lösung (vor dem Zusatz des zweifach-kohlens. Natrons) mit Aether, so können von diesem (neben färbenden Materien) *Colchicin*, Spuren von *Atropin* und — von giftig wirkenden, nicht basischen Stoffen — *Digitalin* und *Picrotoxin* aufgenommen werden.

tere nochmals mit Aether gewaschen. Die wässrige Flüssigkeit enthält dann (neben etwa vorhandenem schwefels. Ammoniak) das schwefels. Salz der Base. In dem Aether sind alle thierischen Materien, welche er der alkalischen Flüssigkeit entzogen hat, gelöst; er hinterlässt bei freiwilliger Verdunstung einen geringen, gelblichen Rückstand von animalischem Geruch (und eine Spur schwefels. Coniin, wenn diese Base vorhanden war). Zur Abscheidung der Base aus dem sauren schwefels. Salz versetzt man dieses mit conc. Kalilauge und behandelt wieder mit reinem Aether, welcher die freigewordene Base neben Ammoniak aufnimmt. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung in möglichst niedriger Temperatur, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, entweicht alles Ammoniak, während die Base, deren Natur man nun festzustellen hat, rein zurückbleibt. Bleibt beim Verdunsten der Aetherprobe kein flüssiger und auch kein fester Rückstand, welcher deutlich ausgesprochene Eigenschaften einer Base zeigt, so fügt man der (mit zweifach-kohlens. Natron behandelten) Flüssigkeit etwas Kalilauge zu und schüttelt mit öfters erneuertem und in reichlicher Menge angewendetem Aether, welcher alsdann die Base aufnimmt*). Nach dem Verdunsten des Aethers

*) Nur das in Aether sehr schwer, in Kalilauge leicht lösliche Morphin kann bei diesem Verfahren übersehen werden, wenn man die alkalische Flüssigkeit nicht einer besonderen Prüfung auf diese Base unterwirft. Man vermischt die (vom überstehenden Aether getrennte) alkalische Flüssigkeit mit einer conc. Salmiaklösung und schüttelt mit heissem Amylalkohol, der das Morphin aufnimmt und dem es (nach S. 421) durch salzsäurehaltiges Wasser entzogen werden kann.

hinterbleibt an den Wandungen des Abdampfgefässes ein fester Körper, in der Regel aber eine farblose milchichte Flüssigkeit, in welcher sich feste Körper suspendirt befinden. Der Geruch des Rückstandes ist unangenehm animalisch, aber nicht stechend; geröthetes Lackmus wird bleibend gebläut. Um die Base zur Bestimmung ihrer Form im krystallisirten Zustande zu erhalten, überlässt man sie mit einem Tropfen Alkohol der freiwilligen Verdunstung. Gelingt die Krystallisation nicht in dieser Weise, so fügt man einige Tropfen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers zu, wo sich die Masse in der Regel scheidet in einen fettigen, den Gefässwänden anhaftenden, und in einen löslichen, das saure schwefels. Salz enthaltenden Theil. Man decantirt vorsichtig die saure Flüssigkeit, welche klar und farblos sein muss, wäscht mit einigen Tropfen sauren Wassers nach und verdampft das Ganze etwas im leeren Raum oder über Schwefelsäure. Die rückständige Flüssigkeit versetzt man nun mit einer conc. Lösung von reinem kohlens. Kali und behandelt dann mit absolutem Alkohol, welcher die Base aufnimmt und nach dem Verdampfen krystallisirt zurücklässt. Ihre Natur wird dann festgestellt durch Ermittelung des Verhaltens zu den (oben angegebenen) allgemeinen und speciellen Reagentien. Anhaltspunkte hierzu gibt die folgende übersichtliche Zusammenstellung:

1. *Der neutralen oder sauren wässrigen Lösung werden durch Aether entzogen:*
    a. von organischen Basen: *Colchicin:* erkennbar an der Färbung durch conc. Säuren; und Spuren von Atropin.

... *Digitalin:*
... efelsäure al-
... chwefelsäure
... nde Lösung.
... g; die gelbe
... mit zweifach-

... *entzogen* und

... nicht mit

... n Erwärmen

... ure färbt sich

... ist blutroth

... salpetersäure-
... n violettroth.
... orwasser wird

... eiterung der

... chwefelsäure
... in Phosphor-

... ung in conc.
... und carmin-

... c. Schwefel-
... un, mit Brom-

3. *Die alkalische Lösung enthält nach dem Ausschütteln mit Aether:*

Morphin: Lässt sich der mit Salmiak versetzten alkalischen Lösung durch heissen Amylalkohol und diesem letzteren durch salzsäurehaltiges Wasser entziehen. Färbt sich mit neutralem Eisenchlorid blau, mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure violettroth, mit conc. Schwefelsäure und Zucker purpurroth.

II. Da die organischen Basen in Amylalkohol leicht löslich sind und demselben nicht durch reines, leicht aber durch angesäuertes Wasser entzogen werden, so lässt sich die Abscheidung derselben auch auf die Art ausführen, dass man das zu untersuchende organische Gemenge wiederholt mit sehr verd. Salzsäure bei + 60 bis 80° C. auszieht, den colirten Auszug nach dem Uebersättigen mit Ammoniak im Wasserbade zur Trockne bringt und den Rückstand mit heissem Amylalkohol erschöpft. Die so erhaltene, noch mit Fett und Farbstoff beladene Lösung wird mit heissem salzsäurehaltigen Wasser geschüttelt, die saure Flüssigkeit (nach nochmaliger Behandlung mit Amylalkohol) mit Ammoniak übersättigt, mit heissem Amylalkohol behandelt, und der das Alkaloid enthaltende Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet. Sollte der Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so ist er durch abermaliges Lösen in Salzsäure und Behandeln mit Amylalkohol zu reinigen. Er wird dann wie oben angegeben geprüft. — Der Amylalkohol kann in dem vorhergehenden Verfahren durch Benzol ersetzt werden. Zu beachten ist bei der Anwendung desselben, dass es Morphin und Solanin

nicht löst und Colchicin auch der sauren wässrigen Lösung entzieht.

III. Eine andere Methode gründet sich auf die Eigenschaft der organischen Basen mit Phosphormolybdänsäure (vgl. S. 149 u. 403) Verbindungen zu bilden, welche in sauren Flüssigkeiten unlöslich, aber zersetzbar durch starke Basen sind. Man erschöpft die zu untersuchende Substanz mit sehr verd. Salzsäure, verdunstet den Auszug in gelinder Wärme zum Syrup, verdünnt mit Wasser und versetzt das Filtrat mit Phosphormolybdänsäure im Ueberschuss. Der Niederschlag wird mit Wasser, dem etwas Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure zugesetzt worden, ausgewaschen und noch feucht in einem Kolben mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt. Ammoniak oder andere flüchtige Basen werden beim Erhitzen ausgetrieben und in einem vorgelegten Apparat aufgefangen. Der Rückstand im Kolben wird vorsichtig zur Trockne verdampft, nachdem vorher durch Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt worden, und dann mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten bleibt die wenn nöthig weiter zu reinigende Base, mit welcher dann specielle Reactionen anzustellen sind.

IV. In manchen Fällen, z. B. zur Nachweisung von Strychnin in sehr grossen Mengen von Flüssigkeit, lässt sich auch mit Erfolg die Eigenschaft der Thierkohle, stark bitterschmeckende Substanzen der Lösung zu entziehen, anwenden. Man lässt die fragliche Flüssigkeit einen Tag lang unter öfterem Umschütteln mit

guter Thierkohle in Berührung und wäscht die abgelagerte Kohle auf einem Filtrum mehrmals mit Wasser aus. Durch Kochen mit Weingeist entzieht man der Kohle die Base. Die Lösung behandelt man, nach dem Abdestilliren des Weingeistes, mit Aether und Alkali wie oben angegeben.

Register.

Gedruckt bei E. Polz in Leipzig.

K

Na

Li

Cs

Rb

Ba